



Regina Maria Brandão de Oliveira Duarte **Balanço mássico e caracterização da matéria orgânica de aerossóis atmosféricos**



**Regina Maria Brandão
de Oliveira Duarte**

**Balanço mássico e caracterização da matéria
orgânica de aerossóis atmosféricos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Doutor Casimiro Adrião Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

À memória do meu irmão

o júri

presidente

Prof. Doutor José Carlos Esteves Duarte Pedro
professor catedrático do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Adélio Alcino Sampaio Castro Machado
professor catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor Armando da Costa Duarte
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Casimiro Adrião Pio
professor catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José António Rodríguez Vázquez
professor catedrático do Departamento de Química Analítica e Alimentaria da Faculdade de Química da Universidade de Vigo

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Eduarda Bastos Henriques dos Santos
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus supervisores, Prof. Doutor Armando C. Duarte e Prof. Doutor Casimiro A. Pio, o meu sincero agradecimento pela orientação geral do trabalho e pelo apoio, incentivo e disponibilidade dados à realização do mesmo.

Ao Prof. Doutor Artur Silva o meu sincero reconhecimento pela execução dos espectros de RMN bidimensionais e pelo valioso apoio e disponibilidade prestados na interpretação dos mesmos.

À Prof. Doutora Eduarda Santos pelas frutuosas discussões sobre a caracterização estrutural das amostras.

Ao Tiago Oliveira (Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro) o meu sincero agradecimento pela realização da campanha de amostragem em Moitinhos, e pela cedência dos valores de PM_{2,5} e dos dados obtidos no método termo-óptico (CO e CE) na mesma campanha de amostragem.

À Dra. Maria Fernanda Lucas e à Eng. Ana Paula Esculcas pelo contributo prestado na obtenção das análises elementares e espectros de RMN de ¹³C de estado sólido, respectivamente.

Aos Departamentos de Química e de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pelo acolhimento e disponibilidade de meios.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela concessão de uma Bolsa de Doutoramento (Ref. SFRH/BD/14227/2003) que permitiu a realização deste trabalho.

Aos colegas César Oliveira e Alexandre Caseiro pelo apoio prestado na montagem dos equipamentos de amostragem no Porto.

Aos meus colegas de laboratório agradeço a ajuda e o apoio demonstrados durante este período de convivência.

À Vera, Marta e Mónica pela amizade e companheirismo ao longo destes anos.

Finalmente, quero agradecer aos meus pais e irmã por tudo.

palavras-chave

aerossóis atmosféricos, composição química, matéria orgânica solúvel em água, resinas XAD, composição elementar, caracterização estrutural.

resumo

O objectivo geral do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para a quantificação e caracterização estrutural da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) de aerossóis atmosféricos.

Foram efectuados balanços mássicos que permitiram descrever a importância das fracções de carbono elementar, MOSA e matéria orgânica insolúvel em água, na massa total de aerossóis atmosféricos recolhidos em diferentes áreas geográficas de Portugal (zona rural (Moitinhos), zona suburbana costeira (Aveiro), zona urbana e zona de fundo de centro urbano (Porto)). No caso da zona rural, foi dado especial relevo ao estudo dos efeitos de diferentes condições meteorológicas nas características estruturais da MOSA das partículas atmosféricas.

A aplicação de um sistema de resinas XAD-8 e XAD-4, em série, permitiu efectuar uma extracção quantitativa da matéria orgânica dissolvida nos extractos aquosos e, simultaneamente, fraccionar essa matéria orgânica em duas componentes principais.

A caracterização estrutural da MOSA dos aerossóis recolhidos na zona rural confirmaram o carácter heterogéneo deste tipo de matéria orgânica, traduzido por uma multiplicidade de grupos funcionais. De um modo geral, foi possível concluir que as estruturas alifáticas, as estruturas aromáticas, os grupos hidroxilo e os grupos carboxilo constituem funcionalidades comuns às amostras estudadas.

Contudo, foi possível constatar que a MOSA dos aerossóis recolhidos nos períodos com baixas temperaturas exibem maior conteúdo em estruturas aromáticas e menor conteúdo em estruturas alifáticas, do que as amostras recolhidas nos períodos sazonais de temperaturas mais elevadas. A presença de unidades estruturais típicas de lenhinas nas amostras de MOSA dos períodos de Outono, Outono/Inverno e Inverno, coloca em evidência a importância dos processos de queima da madeira para aquecimento das habitações nas propriedades da MOSA das partículas atmosféricas.

Relatam-se ainda os resultados obtidos no estudo das propriedades fluorescentes da MOSA das diversas amostras de aerossóis atmosféricos.

A aplicação das técnicas bidimensionais de correlação espectroscópica homonuclear (COSY) e heteronuclear (HSQC e HMBC) em ressonância magnética nuclear (RMN) a uma amostra de MOSA de aerossóis recolhidos na zona rural, permitiu esclarecer e identificar as estruturas moleculares de algumas classes de compostos.

keywords

atmospheric aerosols, chemical composition, water-soluble organic matter, XAD resins, elemental composition, structural characterisation.

abstract

The main purpose of this work was to develop a new analytical procedure for the quantification and structural characterisation of water-soluble organic matter (WSOM) from atmospheric aerosols.

A mass balance of aerosol samples collected at three Portuguese sites (rural (Moitinhos), suburban/coastal (Aveiro), urban and urban background (Oporto)) was performed in order to set the relative contribution of elemental carbon, WSOM and water-insoluble organic matter to the aerosol mass. In the rural area, an assesment of the influence of different meteorological conditions on the bulk structural characteristics of the aerossol WSOM was also conducted.

Non-ionic macroporous XAD-8 and XAD-4 resins in tandem were successfully applied for the isolation and fractionation of WSOM from aerosol's aqueous extracts.

The structural characterization of aerosol WSOM samples collected in the rural area highlighted a highly complex mixture of functional groups. It was concluded that aliphatic and aromatic structures, hydroxyl groups and carboxyl groups are characteristic to all samples.

However, aerosol WSOM samples collected during the colder periods do exhibit a higher aromatic content and lower aliphatic content than those collected during the summer periods. The presence of aromatic signals due to lignin-derived structures in the Autumn, Autumn/Winter and Winter samples, put into evidence the major contribution of biomass burning processes in domestic fireplaces, during low temperature conditions, into the bulk chemical properties of WSOM from aerosols.

Fluorescence studies of the aerosol WSOM samples collected at the three sampling sites are also reported.

Two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR) methods, homonuclear correlated spectroscopy (COSY) and heteronuclear correlated spectroscopy (HSQC and HMBC), were also applied in order to accomplish a better understanding of the nature of structural moieties of a WSOM sample collected in the rural location.

Índice Geral

<u>Índice Geral</u>	<u>xv</u>
<u>Índice de Tabelas</u>	<u>xxi</u>
<u>Índice de Figuras</u>	<u>xxv</u>
<u>Objectivos da Dissertação</u>	<u>1</u>
<u>1. Aerossóis atmosféricos: fundamentos gerais, composição, origem, efeitos climáticos e na saúde pública</u>	<u>5</u>
1.1. Aerossóis atmosféricos: fundamentos gerais	7
1.2. Composição química dos aerossóis atmosféricos.....	11
1.2.1. Aerossóis carbonosos: carbono orgânico e carbono elementar	12
1.3. Análise dos aerossóis atmosféricos.....	14
1.4. Componente orgânica dos aerossóis atmosféricos: origens, transformações e interacções	21
1.5. Efeitos dos aerossóis atmosféricos no clima e na saúde pública	25
1.6. Compostos orgânicos solúveis em água dos aerossóis atmosféricos: estado da arte	30
<u>2. Amostragem e extracção do carbono orgânico solúvel em água de aerossóis atmosféricos</u>	<u>35</u>
2.1. Introdução	37
2.2. Metodologia experimental	38
2.2.1. Caracterização dos pontos de amostragem	38
2.2.2. Metodologia de amostragem e parâmetros meteorológicos	39
2.2.3. Determinação da concentração mássica de aerossóis atmosféricos	42
2.2.4. Determinação da concentração de carbono total, carbono elementar e carbono orgânico nas amostras de aerossóis atmosféricos	44
2.2.5. Extracção da fracção de carbono orgânico solúvel em água (COSA) das amostras de aerossóis atmosféricos	45
2.2.6. Determinação da concentração de COSA das amostras dos aerossóis atmosféricos	46
2.3. Avaliação dos parâmetros meteorológicos nas campanhas de amostragem realizadas em Aveiro, Moitinhos e Porto	46
2.3.1. Parâmetros meteorológicos registados em Aveiro	49
2.3.2. Parâmetros meteorológicos registados em Moitinhos	64

2.3.3. Parâmetros meteorológicos registados no Porto	64
2.4. Optimização da metodologia para extracção do COSA das partículas atmosféricas	67
3. Balanço mássico e global de carbono dos aerossóis atmosféricos	71
3.1. Introdução	73
3.2. Balanço global de carbono das amostras de aerossóis atmosféricos ..	74
3.2.1. Balanço global de carbono nas amostras de Aveiro e Porto	74
3.2.2. Balanço global de carbono nas amostras de Moitinhos	79
3.2.3. Razão CO/CE nas amostras de aerossóis atmosféricos de Aveiro e Porto	85
3.2.4. Razão CO/CE nas amostras de aerossóis atmosféricos de Moitinhos	88
3.3. Balanço mássico das amostras de aerossóis atmosféricos	98
3.4. Conclusões	103
4. Extracção da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) de aerossóis atmosféricos	107
4.1. Introdução	109
4.2. Resinas Amberlite™ XAD™: características e aplicações	110
4.3. Metodologia experimental	115
4.3.1. Lavagem das resinas	115
4.3.2. Preparação das resinas XAD-8 e XAD-4 para o procedimento de extracção	115
4.3.3. Extracção e fraccionamento da matéria orgânica dos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos	117
4.3.4. Ensaio em branco dos processos de eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com soluções de NaOH 0,1M e MeOH 40%	120
4.3.5. Determinação do conteúdo de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	121
4.3.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	121
4.4. Avaliação dos resultados obtidos nos ensaios em branco dos processos de eluição das resinas XAD-8 e XAD-4	121
4.5. Avaliação dos resultados obtidos na extracção da MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos	124
4.6. Conclusões	134

5. Caracterização espectroscópica da MOSA de aerossóis atmosféricos . 137

5.1. Introdução	139
5.2. Metodologia experimental	140
5.2.1. Análise Termogravimétrica	140
5.2.2. Análise Elementar	140
5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	141
5.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido.....	142
5.2.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	142
5.2.6. Espectroscopia de Fluorescência Molecular Tridimensional (FM-3D)	142
5.3. Avaliação dos resultados obtidos na análise termogravimétrica da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos	143
5.4. Composição elementar da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos	150
5.5. Espectroscopia de FTIR da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e em Aveiro	155
5.6. Espectroscopia de RMN de ^{13}C de Estado Sólido da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos	168
5.7. Espectroscopia de UV-Vis dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos	177
5.8. Espectroscopia de FM-3D dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos	184
5.8.1. Espectroscopia de FM-3D das fracções resultantes da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 aos extractos aquosos dos aerossóis	195
5.9. Conclusões	199

6. Identificação de unidades estruturais da MOSA de aerossóis atmosféricos com aplicação da Espectroscopia de RMN Bidimensional .. 203

6.1. Introdução	205
6.2. Avaliação dos resultados obtidos nas espectroscopias de RMN mono- e bidimensionais da MOSA de aerossóis atmosféricos	209
6.3. Conclusões	229

Conclusões 231

<u>Referências Bibliográficas</u>	<u>237</u>
--	-------------------

Índice de Tabelas

Tabela 1.1	Exemplos de partículas presentes na atmosfera (adaptado de Horvath, 2000).	7
Tabela 2.1	Localização temporal das campanhas de amostragem em Aveiro, em Moitinhos e no Porto.	40
Tabela 2.2	Programa de temperaturas utilizado para a determinação do conteúdo de CT e CE nas partículas atmosféricas depositadas nos filtros durante nas campanhas de amostragem.	43
Tabela 2.3	Parâmetros meteorológicos observados durante a campanha de amostragem em Aveiro. ((a) Valor mínimo e máximo; (b) somatório de toda a campanha; (c) valor máximo).	49
Tabela 2.4	Parâmetros meteorológicos observados em cada grupo de amostras de partículas atmosféricas. ((a) Valor da mediana; (b) valor máximo; (c) direcção do vento predominante durante o período de amostragem).	63
Tabela 2.5	Parâmetros meteorológicos observados durante a campanha de amostragem no Porto. ((a) Valor mínimo e máximo; (b) somatório de toda a campanha; (c) valor máximo).	67
Tabela 3.1	Concentração de CT, CE, CO e de COSA das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro (AV) e no Porto (PO1 (01 a 04) e PO2 (01 a 03) referem-se às amostras recolhidas na zona urbana e de fundo de centro urbano, respectivamente). Entre parêntesis é indicado o desvio padrão associado à determinação dos valores de CT, CE, CO e COSA.	74
Tabela 3.2	Valores médios das concentrações de CT, CE, CO e de COSA nas amostras de aerossóis nos diferentes períodos sazonais. Entre parêntesis é indicado o desvio padrão associado à média dos valores.	82
Tabela 3.3	Concentrações médias de CT, CE, CO e de COSA em diversos ambientes rurais. (* Medido como CN por um método óptico; ** valor mínimo e máximo).	83
Tabela 3.4	Factores de conversão utilizados para derivar as concentrações mássicas da MOSA, MOINSA e de CE nas diferentes amostras de aerossóis atmosféricos.	100
Tabela 4.1	Principais características físicas e químicas das resinas XAD TM mais utilizadas como adsorventes da matéria orgânica natural (Rohm & Hass Co., Summary Bulletin, Setembro 1972; *Rohm & Hass Co., Product Data Sheet, 2003; www.rohmhass.com , último acesso em Fevereiro 2005).	111
Tabela 4.2	Massa de carbono (em µg C) recuperada dos ensaios em branco dos processos de contra-eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com soluções de NaOH 0,1M e MeOH 40%.	122

Tabela 4.3 Valores médios (\pm desvio padrão) das percentagens de retenção e de recuperação de COD e de UV ₂₅₀ decorrentes da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 à MOSA dos extractos aquosos das diversas amostras de aerossóis atmosféricos.	128
Tabela 4.4 Valores médios (\pm desvio padrão) das estimativas, expressas em percentagens, das perdas de COD e de UV ₂₅₀ decorrentes dos processos de dessalinização e eluição para cada uma das amostras de MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos.	130
Tabela 4.5 Quantidades (em mg) dos resíduos sólidos de cada uma das fracções XAD-8 e XAD-4 das diversas amostras, após liofilização. "n.d." refere-se a "não determinado".	134
Tabela 5.1 Valores médios (\pm desvios padrão) das massas de 12 ensaios em branco às temperaturas de 60°C, 100°C e 750°C.	143
Tabela 5.2 Percentagens de perda de massa e percentagem de cinzas da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos.	143
Tabela 5.3 Composição elementar das amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swansee (* IHSS - www.ihss.gatech.edu ; # Senesi <i>et al.</i> (1989); Φ Santos e Duarte (1998)).	151
Tabela 5.4 Razões atómicas e razões molares das amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swansee. (* IHSS - www.ihss.gatech.edu ; # Santos e Duarte (1998)).	153
Tabela 5.5 Distribuição percentual das diferentes zonas de desvio químico nos espectros de RMN de ¹³ C da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de referência (IHSS - www.ihss.gatech.edu).	171

Índice de Figuras

Figura 1.1 Típica segmentação de algumas espécies químicas nas fracções de partículas submicrométricas e grosseiras. (Adaptado de Seinfeld (1986), Krivácsy e Molnár, (1998) e Samara e Voutsas (2005)).	12
Figura 1.2 Representação esquemática dos procedimentos analíticos e técnicas para a caracterização física e química de aerossóis atmosféricos. CG, Cromatografia Gasosa; HPLC, Cromatografia Líquida de Alta Pressão (<i>High-Pressure Liquid Chromatography</i>); CI, Cromatografia Iónica; SEC, Cromatografia de Exclusão por Tamanhos (<i>Size Exclusion Chromatography</i>). As setas ilustram as diversas possibilidades de associação entre as várias etapas e técnicas analíticas. (Reproduzido de Pöschl (2005)).	16
Figura 1.3 Representação esquemática de um amostrador de elevado caudal com cabeça de pré-separação para colheita de partículas com diâmetro $<10\ \mu\text{m}$. (Reproduzido de Mark (1998)).	17
Figura 1.4 Representação esquemática dos processos de formação dos componentes orgânicos dos aerossóis secundários. (Adaptado de Seinfeld e Pankow (2003)).	23
Figura 1.5 Representação esquemática dos processos de transformação química dos componentes orgânicos dos aerossóis atmosféricos. (Adaptado de Pöschl (2005)).	24
Figura 1.6 Representação esquemática dos efeitos directos e indirectos dos aerossóis atmosféricos no sistema climático. (Adaptado de Pöschl (2005)).	26
Figura 2.1 Localização geográfica em Portugal Continental dos pontos de amostragem representativos das zonas suburbana costeira (Aveiro) (AV), rural (Moitinhos, Ílhavo) (MOI), urbana (Rotunda da Boavista, Porto) (PO1) e de fundo de centro urbano (Rua do Melo, Porto) (PO2).	39
Figura 2.2 Fotografias dos filtros após a colheita dos aerossóis atmosféricos nos pontos de Aveiro (AV), de Moitinhos (MOI) e do Porto (PO1 e PO2).	41
Figura 2.3 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$) e da humidade relativa (%) registados a 20 metros de altura durante o período de amostragem em Aveiro.	46
Figura 2.4 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (ms^{-1} , a 30 metros de altura) e da precipitação acumulada por hora ($\text{mm H}_2\text{O}$) durante o período de amostragem em Aveiro.	47
Figura 2.5 (a) Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, e (b) distribuição diária da direcção do vento registada a 10 metros de altura durante o período de amostragem em Aveiro.	48

Figura 2.6 Perfil de variação semanal da mediana (•), máximo e mínimo dos valores de temperatura do ar (°C) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos. Encontram-se também assinalados, a cores diferentes, períodos de amostragem cujos valores da mediana da temperatura do ar não diferem significativamente. Estes grupos encontram-se classificados de acordo com diferentes períodos sazonais. Encontram-se também assinaladas as semanas onde não se procedeu à colheita de partículas atmosféricas com diâmetro inferior a 2,5µm.	50
Figura 2.7 Perfil de variação semanal da mediana (•), máximo e mínimo dos valores da humidade relativa (%) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos.	51
Figura 2.8 Perfil de variação semanal da precipitação acumulada (mmH ₂ O) em cada período de colheita de amostras durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos. Os valores de precipitação acumulada para as semanas de 1 a 3 e de 51 a 57 não estão representados em virtude de não se encontrarem disponíveis.	52
Figura 2.9 Perfil de variação semanal da mediana (•), máximo e mínimo dos valores da velocidade do vento (ms ⁻¹) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos.	53
Figura 2.10 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar (°C) em algumas das semanas de amostragem.	54
Figura 2.11 Distribuição diária dos valores da humidade relativa (%) em algumas das semanas de amostragem.	55
Figura 2.12 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (ms ⁻¹) em algumas das semanas de amostragem.	57
Figura 2.13 Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção. Apenas são apresentadas os diagramas correspondentes às semanas em que ocorreu colheita de partículas atmosféricas.	58
Figura 2.14 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar (°C) e da humidade relativa (%) registados durante o período de amostragem na cidade do Porto.	64
Figura 2.15 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (ms ⁻¹) e da precipitação acumulada por hora (mmH ₂ O) registados durante o período de amostragem na cidade do Porto.	65
Figura 2.16 (a) Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, e (b) distribuição diária da direcção do vento durante a campanha de amostragem no Porto.	66

Figura 2.17 Concentração de COSA (em $\mu\text{gC cm}^{-2}$) extraído das partículas atmosféricas (ponto de amostragem de Aveiro) nos dois processos de extracção.	67
Figura 2.18 Percentagem de COSA extraído em relação à concentração de carbono total (CT) das partículas atmosféricas em cada um dos extractos obtidos nas duas metodologias.	68
Figura 3.1 Distribuição das fracções de COSA, COINSA e CE na matéria carbonosa total das partículas em suspensão recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro (AV) e da cidade do Porto (PO1 e PO2). (COINSA: carbono orgânico insolúvel em água, calculado por $\text{COINSA} = \text{CO} - \text{COSA}$).	77
Figura 3.2 Concentração (em $\mu\text{gC m}^{-3}$) de CT, CE, CO e de COSA nas partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos em diferentes períodos sazonais. Encontram-se também representados graficamente os valores de concentração mássica (em $\mu\text{g m}^{-3}$) das partículas atmosféricas depositadas nos filtros.	80
Figura 3.3 Distribuição das fracções de COSA, COINSA e CE na matéria carbonosa total das partículas em suspensão recolhidas em Moitinhos. (COINSA: carbono orgânico insolúvel em água, calculado por $\text{COINSA} = \text{CO} - \text{COSA}$).	85
Figura 3.4 Razão CO/CE para as amostras de partículas atmosféricas recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro e Porto (PO1 e PO2).	86
Figura 3.5 (a) Razão CO/CE para cada uma das amostras de partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos. (b) Valores máximo, mínimo e mediana da razão CO/CE para cada período sazonal.	89
Figura 3.6 Trajectórias de parcelas de massas de ar em períodos de 96 horas durante a recolha das amostras de aerossóis. As trajectórias estão registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500 metros, 1000 metros e 2000 metros). Representações esquemáticas obtidas de www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html	92
Figura 3.7 Balanço mássico das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro e no Porto (zonas urbana e de fundo de centro urbano). "NId" refere-se à fracção da massa do aerossol que não foi identificada.	100
Figura 3.8 Balanço mássico das partículas atmosféricas recolhidas Moitinhos. "NId" refere-se à fracção da massa do aerossol que não foi identificada.	101
Figura 4.1 Estrutura química dos polímeros de estireno-divinilbenzeno (a) e de éster acrílico (b) (Rohm & Hass Co., Product Data Sheet, 2003; www.rohmhass.com , último acesso em Fevereiro 2005).	111

Figura 4.2 Fotografia da montagem experimental das resinas Amberlite™ XAD-8 (à direita) e XAD-4 (à esquerda) em colunas de vidro de 15 mL de capacidade.	116
Figura 4.3 Representação esquemática do procedimento de extracção e fraccionamento da matéria orgânica dos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos. As abreviaturas COD e UV _{250nm} referem-se a "carbono orgânico dissolvido" e "absorvância a 250 nm", respectivamente.	117
Figura 4.4 Curva de fixação do extracto aquoso de amostras de aerossóis atmosféricos (Moitinhos) em 35 cm ³ da resina XAD-8.	118
Figura 4.5 Espectros de UV-Vis dos eluatos XAD-8 e XAD-4 obtidos na eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com as soluções de MeOH 40% e NaOH 0,1M.	123
Figura 4.6 Espectros de UV-Vis dos extractos aquosos, efluentes XAD-8 e XAD-4 e eluatos XAD-8 e XAD-4 correspondentes às amostras de aerossóis de Aveiro (1.a e 1.b), Moitinhos (2.a e 2.b – Verão (2002); 3.a e 3.b – Outono) e Porto (4.a e 4.b – zona urbana).	126
Figura 4.7 Fotografias dos eluatos XAD-8, após liofilização, das fracções aquosas dos aerossóis atmosféricos recolhidos no (a) meio rural (Moitinhos) no período do Outono e na (b) cidade do Porto.	133
Figura 5.1 Termogramas (TGA) e respectivas primeiras derivadas (DrTGA) da MOSA das amostras de aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) da amostra de referência (Rio Swanee).	145
Figura 5.2 Percentagens de perda de massa da MOSA dos aerossóis e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swanee, em função da temperatura.	148
Figura 5.3 Espectros de FTIR (pastilhas de KBr) da MOSA das amostras de Moitinhos (rural) e de Aveiro (suburbana costeira) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swanee (IHSS - www.ihss.gatech.edu). (V(02)– Verão (2002); V-O– Verão/Outono; O– Outono; O-I– Outono/Inverno; I– Inverno; P-V– Primavera/Verão; V(03)– Verão (2003)).	156
Figura 5.4 Espectros de FTIR-ATR das fracções XAD-8 da MOSA das amostras de Moitinhos (ver legenda na Figura 5.3.) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swanee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).	157
Figura 5.5 Espectros de FTIR-ATR das partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos nas semanas 25 a 31 e 49 a 52, e de um filtro branco.	160

Figura 5.6 Espectros de FTIR (região de 3100-2750 cm^{-1}) desconvoluídos das fracções XAD-8 da MOSA das amostras de Moitinhos e de Aveiro (ver legenda na Figura 5.3.).	153
Figura 5.7 Espectros de infravermelho na região de 1900-600 cm^{-1} da MOSA das amostras de Moitinhos (FTIR-ATR) e de Aveiro (FTIR –pastilhas de KBr) (ver legenda na Figura 5.3.) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swansee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).	165
Figura 5.8 Espectros de RMN de ^{13}C da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH-Referência) e ácidos fúlvicos (AF-Referência) do Rio Swansee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).	169
Figura 5.9 Unidades siringilo (S) e guaiacilo (G) constituintes da lenhina (Hatfield <i>et al.</i> , 1987).	173
Figura 5.10 Representações esquemáticas das unidades estruturais das lenhinas: (1) álcool <i>p</i> -cumarílico; (2) álcool coniferílico; (3) álcool sinápílico (Fengel e Wegner, 1983).	174
Figura 5.11 Representação esquemática dos produtos derivados dos processos de pirólise da lenhina (reproduzido de Simoneit <i>et al.</i> (1993)).	175
Figura 5.12 Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) <i>versus</i> comprimento de onda (λ , nm) dos extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidos na zona suburbana costeira (Aveiro), nas zonas urbana e de fundo de centro urbano (Porto) e na zona rural (Moitinhos).	178
Figura 5.13 Razão E_{250}/E_{365} dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos.	180
Figura 5.14 Absorptividade específica a 280 nm (ϵ_{280} , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos.	182
Figura 5.15 Absorptividade específica a 280 nm (ϵ_{280} , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) <i>versus</i> percentagem de aromaticidade (estimada por espectroscopia de ^{13}C -RMN) para os extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas em Moitinhos.	183
Figura 5.16 Espectros de FM-3D dos extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos (ver Figura 5.12. para a legenda).	185
Figura 5.17 Espectros de FMS ($\Delta\lambda=60$ nm) dos extractos aquosos dos aerossóis colhidos em Moitinhos (rural), Aveiro (suburbana costeira) e Porto (urbano e fundo de cento urbano).	190

Figura 5.18 Razão IF_{280}/IF_{330} dos espectros de FMS ($\Delta\lambda=60$ nm) para cada um dos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos em Moitinhos (rural), Aveiro (suburbana costeira) e Porto (urbano e fundo de centro urbano).	192
Figura 5.19 Espectros de FM-3D e de FMS com $\Delta\lambda=60$ nm e $\Delta\lambda=20$ nm para os extractos aquosos das amostras Rural-V5 e Rural-O21 de Moitinhos e Urbano-PO1 01 do Porto.	194
Figura 5.20 Espectros de FM-3D das fracções obtidas na extracção da amostra de Verão/Outono (Moitinhos) pela metodologia XAD-8/XAD-4.	196
Figura 5.21 Espectros de FM-3D das fracções obtidas na extracção da amostra de Fundo Urbano (Porto) pela metodologia XAD-8/XAD-4.	197
Figura 6.1 Acoplamento (linhas a tracejado) entre o próton 1 e os restantes prótons do sistema aromático que são identificados pela técnica de COSY e TOCSY (reproduzido de Simpson (2001)).	206
Figura 6.2 Espectro de RMN de 1H da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.	209
Figura 6.3 Espectros de RMN de ^{13}C (inferior) e de espectro DEPT ^{13}C (superior) da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.	210
Figura 6.4 Espectro de RMN de COSY da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. ..	212
Figura 6.5 Espectro de RMN de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. ..	212
Figura 6.6 Espectro de RMN de HMBC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. ..	213
Figura 6.7 Expansões da região alifática (região A) dos espectros de RMN de COSY e de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	214
Figura 6.8 Expansão das regiões de desvios químicos de $\delta_c=15-95$ ppm (A) e $\delta_c=100-200$ ppm (B) do espectro de RMN de HMBC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	216
Figura 6.9 Estruturas alifáticas presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	217
Figura 6.10 Fragmentos estruturais presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	219
Figura 6.11 Expansão da região intermédia (região C) do espectro de RMN de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.	220

Figura 6.12	Fragmentos estruturais de monossacarídeos e polissacarídeos presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	222
Figura 6.13	Expansões da região aromática (região B) dos espectros de RMN de COSY e de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	225
Figura 6.14	Expansões da região aromática do espectro de RMN de ^1H da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	226
Figura 6.15	Estruturas aromáticas presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.	227

Objectivos da Dissertação

Os efeitos dos aerossóis nos diversos processos atmosféricos, tais como a formação de nuvens e de precipitação, a dispersão da radiação solar e o balanço radiactivo da atmosfera, têm sido atribuídos de um modo importante à matéria orgânica neles contida. Em particular, existem estudos que mostram que uma fracção considerável da componente orgânica dos aerossóis é solúvel em água. Esta fracção apresenta um elevado carácter higroscópico, tendo por isso um papel activo na participação das partículas atmosféricas como núcleos de condensação de nuvens.

No entanto, devido à variabilidade de fontes e processos de formação, a composição da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) das partículas atmosféricas é altamente complexa, contendo uma multiplicidade de compostos individuais cuja natureza é ainda pouco conhecida. Esta lacuna no conhecimento da composição orgânica do aerossol tem constituído uma desvantagem não só para a identificação das fontes e processos de produção das partículas atmosféricas, mas também impõe barreiras ao esclarecimento dos processos físico-químicos que fundamentam a contribuição desta fracção orgânica aquosa para os efeitos climáticos dos aerossóis atmosféricos.

Dado que a contribuição da fracção de carbono orgânico solúvel em água (COSA) para os efeitos climáticos e de saúde pública dos aerossóis atmosféricos não é só determinada pelas estruturas moleculares *per si*, mas sim pelo sistema químico "**COSA**", com propriedades físicas e químicas típicas, torna-se óbvio que a melhor estratégia para avaliar as características estruturais deste sistema é apostar na determinação das suas propriedades médias, na identificação de grupos funcionais e de componentes estruturais que permitam compreender melhor a sua importância ambiental. Assim, esta dissertação teve como objectivo geral o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para a quantificação e caracterização estrutural da MOSA de aerossóis atmosféricos. Foi dado especial relevo ao estudo dos efeitos de diferentes condições meteorológicas nas características estruturais da MOSA de partículas atmosféricas recolhidas numa zona rural com intensa actividade agrícola. Para além disso, pretende-se também mostrar as potencialidades da aplicação de técnicas analíticas avançadas, tradicionalmente aplicadas à caracterização de compostos orgânicos individuais, para a identificação de unidades estruturais de misturas complexas.

Esta dissertação encontra-se organizada em seis capítulos. No primeiro capítulo procede-se a uma introdução geral sobre os aerossóis atmosféricos, sendo apresentada uma descrição sumária acerca da sua composição química, das

metodologias de análise, da sua origem e transformação, dos seus efeitos no clima e na saúde pública e do estado actual do conhecimento acerca das características químicas da fracção de COSA dos aerossóis atmosféricos.

No segundo capítulo descreve-se a metodologia de amostragem dos aerossóis atmosféricos, dando-se especial atenção à caracterização dos locais de amostragem (Aveiro, Porto e Moitinhos) e das condições meteorológicas verificadas nos períodos das campanhas de amostragem. A avaliação dos parâmetros meteorológicos é fundamental, pois irá permitir agrupar amostras de partículas atmosféricas recolhidas sob as mesmas condições meteorológicas. O agrupamento de amostras é necessário para a obtenção de quantidade de amostra suficiente para a análise qualitativa e quantitativa da fracção orgânica solúvel em água dos aerossóis atmosféricos.

No terceiro capítulo procede-se a uma avaliação crítica das concentrações de carbono total, carbono orgânico, carbono elementar e de COSA nas amostras de aerossóis recolhidos nos diversos locais de amostragem, bem como dos balanços materiais das partículas atmosféricas.

No quarto capítulo descreve-se o método de extracção adoptado para obter uma fracção representativa da MOSA livre de espécies inorgânicas, as quais interferem com a aplicação de técnicas analíticas avançadas para a caracterização estrutural da matéria orgânica.

No quinto capítulo, são apresentados e discutidos detalhadamente os resultados da caracterização estrutural das fracções de MOSA obtidas na metodologia de extracção. As técnicas aplicadas incluem a Análise Elementar, Análise Termogravimétrica e as Espectroscopias de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) e de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido (RMN de ^{13}C). Neste capítulo são também apresentados os resultados obtidos da aplicação das Espectroscopias de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e de Fluorescência Molecular (FM) aos extractos aquosos das diversas amostras de partículas atmosféricas.

No sexto e último capítulo são apresentados os resultados da aplicação das técnicas bidimensionais de Correlação Espectroscópica Homonuclear (COSY) e Heteronuclear (HSQC e HMBC) em RMN, para a identificação de fragmentos estruturais de uma amostra de MOSA de aerossóis atmosféricos.

No fim desta dissertação são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

**Aerossóis atmosféricos: fundamentos
gerais, composição, origem,
efeitos climáticos e na saúde pública**

Capítulo 1

1.1. Aerossóis atmosféricos: fundamentos gerais

Na sua forma mais simples, o termo *aerossol* é definido como um sistema constituído por suspensões de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás (Horvath, 2000), constituindo a atmosfera um dos mais absolutos exemplos deste tipo de sistemas. A atmosfera contém uma miríade de partículas, cujos tamanhos, dependendo da origem, podem variar até 5 ordens de magnitude: desde apenas alguns nanómetros até cerca de algumas centenas de micrómetros (Seinfeld and Pankow, 2003; Horvath, 2000). A Tabela 1.1 sistematiza alguns exemplos de partículas que podem ser encontradas em suspensão na atmosfera.

Diâmetro	Partículas	Origem
≈ 50 µm	Borracha, material mineral e fragmentos de insectos	Erosão, desgaste de pneus e fragmentação biológica
≈ 10-5 µm	Gotículas de nevoeiro, pólen, bactérias, cinzas, poeiras de solos, aerossóis marinhos	Condensação de vapor de água, origem biológica, combustão, erosão por acção do vento, ressuspensão mecânica
≈ 1-0,5 µm	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ e compostos orgânicos	Combustão, condensação em partículas pré-existent
≈ 0,1 µm	Fuligem, fumo e piche de cigarro	Motor de combustão interna, fumar, combustão
≈ 30 nm	Fumo e condensação de actividades metalúrgicas	Processamento de metais, partículas primárias de motores diesel
≈ 10 nm	Conversão gás-partícula	Reacções de gases precursores
≈ 3 nm	SO ₂ , NO _x ; orgânicos voláteis, NH ₃	Vulcões, processos biológicos, antropogénica

Tabela 1.1 Exemplos de partículas presentes na atmosfera (adaptado de Horvath, 2000).

Os aerossóis podem ser classificados, de acordo com a sua fonte emissora, em *aerossóis naturais* ou *aerossóis antropogénicos* (Raes *et al.*, 2000). Adicionalmente, as partículas atmosféricas também podem ser distinguidas, de acordo com o respectivo mecanismo de formação, em *partículas primárias* e *partículas secundárias* (Raes *et al.*, 2000; Pöschl, 2005). As *partículas primárias* são emitidas directamente para a atmosfera por múltiplas fontes naturais e antropogénicas, incluindo processos de combustão da biomassa, combustão incompleta de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, ressuspensão eólica de poeiras dos solos, ressuspensão de poeiras de superfícies pavimentadas devido à circulação automóvel, material biológico e sal marinho (Pöschl, 2005). Por outro lado, as *partículas secundárias* são formadas na atmosfera através de mecanismos de nucleação e de condensação de gases precursores (Raes *et al.*, 2000).

Um dos parâmetros mais importantes que definem o comportamento dos aerossóis atmosféricos é o próprio tamanho das partículas. De um modo geral, os aerossóis atmosféricos são classificados em termos do diâmetro das suas partículas, o qual é vulgarmente expresso em unidades de nanómetro e/ou micrómetro (Mark, 1998). O caso mais simples é aquele em que a partícula é uma esfera perfeita. Neste caso, e por definição, o diâmetro da partícula é coincidente com o seu diâmetro geométrico, o qual poderá ser avaliado através de técnicas microscópicas (Mark, 1998).

Contudo, verifica-se que apenas algumas partículas apresentam este tipo de configuração esférica, como é o caso das gotículas e de algumas partículas resultantes de processos de combustão (Mark, 1998). De facto, a maioria das partículas atmosféricas apresentam uma variedade de formas irregulares, para as quais a avaliação em termos de diâmetro geométrico deixa de ter significado. Na prática, o tamanho destas partículas assimétricas é avaliado em termos de diâmetro aerodinâmico equivalente (d_{ae}), o qual é definido como sendo o diâmetro de uma esfera de densidade unitária ($\rho^*=1 \text{ g cm}^{-3}$) que apresenta as mesmas propriedades de inércia que a partícula em estudo (Mark, 1998). O diâmetro aerodinâmico equivalente está relacionado com o diâmetro geométrico da partícula (d) e com a sua densidade (ρ) através da Equação (1.1):

$$d_{ae} = d \sqrt{\frac{\rho}{\rho^*}}$$

Equação (1.1)

No caso das partículas não esféricas, é introduzido na equação anterior um factor adicional relacionado com a configuração da partícula (Mark, 1998).

Um dos modelos de referência para a classificação por tamanhos dos aerossóis atmosféricos foi sugerido por Whitby em 1978, no qual o tamanho das partículas é relacionado com os seus processos de formação (Horvath, 2000). Neste modelo, a distribuição por tamanhos das partículas atmosféricas é representada em gráficos com eixos logarítmicos, nos quais as partículas são classificadas em três modos distintos (Seinfeld, 1986; Horvath, 2000; Raes *et al.*, 2000):

- modo de *nucleação* ($d_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$), no qual se incluem as partículas resultantes de processos de conversão gás-partícula. Devido à sua elevada concentração, estas partículas coagulam rapidamente até atingirem um número insuficiente para subsequente desenvolvimento;
- modo de *acumulação* ($0,1 < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$), inclui partículas resultantes de processos de condensação de vapores em partículas pré-existent e de coagulação de partículas com tamanhos inferiores a $0,1 \mu\text{m}$;
- modo das *partículas grosseiras* ($d_{ae} > 1 \mu\text{m}$), engloba as partículas produzidas por processos mecânicos e que são introduzidas directamente na atmosfera por intermédio de fontes antropogénicas e naturais. Alguns exemplos destes tipos de fontes incluem as actividades industriais e agrícolas, a erosão, a ressuspensão e os aerossóis marinhos.

Recentemente, foi introduzida a esta nomenclatura uma quarta divisão: aparentemente, as partículas de tamanho inferior a $0,1 \mu\text{m}$ são constituídas por partículas do *modo de nucleação*, as quais incluem as partículas de formação recente cujos tamanhos variam entre $0,01$ e $0,03 \mu\text{m}$, e por *núcleos Aitken*, cujos tamanhos variam entre $0,03$ e $0,1 \mu\text{m}$ (Horvath, 2000). Os *núcleos Aitken* encontram-se entre as partículas mais numerosas presentes na atmosfera. Contudo, e dado que apresentam dimensões muito reduzidas, a sua contribuição para a massa total das partículas atmosféricas é diminuta (Seinfeld, 1986).

Como consequência dos seus diversos tamanhos, as partículas atmosféricas apresentam diferentes tempos de residência na atmosfera. A remoção de partículas no *modo de nucleação* ocorre rapidamente através de processos de coagulação, com

consequente passagem para o *modo de acumulação* (Raes *et al.*, 2000). No que diz respeito às *partículas grosseiras*, estas são facilmente removidas da atmosfera através de fenómenos de deposição seca e húmida (IPCC, 2001). Já as partículas *no modo de acumulação* são geralmente demasiado pequenas para serem removidas por fenómenos de deposição seca. Sendo os mecanismos de remoção destas partículas menos eficientes, os processos de formação e desenvolvimento destas partículas tendem a acumulá-las na gama de tamanhos de 0,1 a 1 μm , permanecendo em suspensão por períodos mais prolongados (Raes *et al.*, 2000; IPCC, 2001).

As partículas atmosféricas classificadas no *modo de acumulação* são consideradas de extrema importância, não só por constituírem uma fracção importante da massa total do aerossol que apresenta o maior tempo de residência na atmosfera, mas também por dominarem em fenómenos de dispersão da radiação solar (IPCC, 2001). Contudo, foi recentemente sugerido que o sal marinho e as poeiras podem ter um papel importante nas propriedades ópticas dos aerossóis atmosféricos, contribuindo positivamente para fenómenos de dispersão e/ou absorção da radiação solar (IPCC, 2001).

Embora a distribuição por tamanhos da concentração mássica dos aerossóis atmosféricos seja multimodal, a maioria dos estudos de segregação por tamanhos de aerossóis atmosféricos, efectuados em áreas com diferentes níveis de poluição, permitem apenas distinguir uma distribuição por tamanhos bimodal, com os respectivos máximos a serem registados para partículas submicrométricas ($d_{ae} < 1 \mu\text{m}$) e partículas grosseiras ($d_{ae} = 1\text{-}10 \mu\text{m}$) (Maenhaut *et al.*, 2002; Smolík *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003; Gajananda *et al.*, 2005; Samara e Voutsas, 2005). Contudo, Pillai e Moorthy (2001), numa zona costeira, e Berner *et al.* (2004), em zonas urbana e rural, verificaram que a concentração mássica das partículas atmosféricas poderá apresentar uma distribuição por tamanhos trimodal, tendo os autores classificado os modos em partículas finas ($d_{ae} \leq 0,2 \mu\text{m}$), acumulação ($d_{ae} \sim 0,5 \mu\text{m}$) e partículas grosseiras ($d_{ae} \sim 3\text{-}4 \mu\text{m}$).

Por questões relacionadas com a saúde pública, muitos autores optam por efectuar a separação entre partículas finas e partículas grosseiras para um d_{ae} igual a 2,5 μm (Bernstein *et al.*, 2004). Este tipo de classificação foi também adoptado na realização do presente trabalho de dissertação.

1.2. Composição química dos aerossóis atmosféricos

A matéria particulada presente na camada inferior da atmosfera (troposfera) é constituída por uma mistura de espécies inorgânicas e de material carbonoso (compostos orgânicos e carbono elementar). A representação de curvas de distribuição por tamanhos de diversas espécies químicas mostra uma dependência entre o tamanho das partículas atmosféricas e a respectiva composição química (Mészáros *et al.*, 1997; Krivácsy e Molnár, 1998; Alves *et al.*, 2000; Maenhaut *et al.*, 2002; Smolík *et al.*, 2003; Samara e Voutsas, 2005). A Figura 1.1. esquematiza uma hipotética curva de distribuição bimodal de aerossóis atmosféricos com ilustração da distribuição preferencial de algumas espécies químicas nas fracções de partículas finas e grosseiras.

De um modo geral, a fracção de partículas grosseiras ($d_{ae} = 2,5-10 \mu\text{m}$) é essencialmente constituída por espécies químicas características da crosta terrestre (CO_3^{2-} , Si, Al, Fe, Ca, Mn) e de aerossóis marinhos (Mg, Na e Cl) (Mészáros *et al.*, 1997; Krivácsy e Molnár, 1998; Matsumoto *et al.*, 1998; Maenhaut *et al.*, 2002; Smolík *et al.*, 2003). Alguns estudos mostram também que o material carbonoso pode contribuir para cerca de 1,2 a 31% da massa das partículas grosseiras (Maenhaut *et al.*, 2002; Hueglin *et al.*, 2005). Contudo, as maiores concentrações (17-48%) deste tipo de material são geralmente encontradas na fracção de partículas finas ($d_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$) (Zappoli *et al.*, 1999; Krivácsy *et al.*, 2001b; Lee e Kang, 2001; Maenhaut *et al.*, 2002; Hueglin *et al.*, 2005).

Adicionalmente, as partículas finas apresentam também na sua constituição espécies como o SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ . O ião SO_4^{2-} é o componente inorgânico que geralmente apresenta maior concentração, podendo representar cerca de 4 a 32% da massa do aerossol. As espécies NO_3^- e NH_4^+ constituem as segundas em termos de abundância, representando 1,8-16% e 2,2-15% da massa total das partículas finas, respectivamente (Mészáros *et al.*, 1997; Zappoli *et al.*, 1999; Lee e Kang, 2001; Krivácsy *et al.*, 2001b; Maenhaut *et al.*, 2002; Wang *et al.* 2003; Yang *et al.*, 2005).

Elementos como o Pb, Cd, V, Ni, Se e Cr têm sido predominantemente associados a partículas finas, apresentando, desta forma, uma distribuição por tamanhos maioritariamente unimodal (Mészáros *et al.*, 1997; Maenhaut *et al.*, 2002; Manoli *et al.*, 2002; Hueglin *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2005). Em áreas urbanas, a presença destes elementos na matéria particulada está geralmente associada a emissões do tráfego automóvel e/ou da indústria metalúrgica (Mészáros *et al.*, 1997;

Lin *et al.*, 2005), sendo que as respectivas concentrações diminuem consideravelmente para zonas rurais (Hueglin *et al.*, 2005).

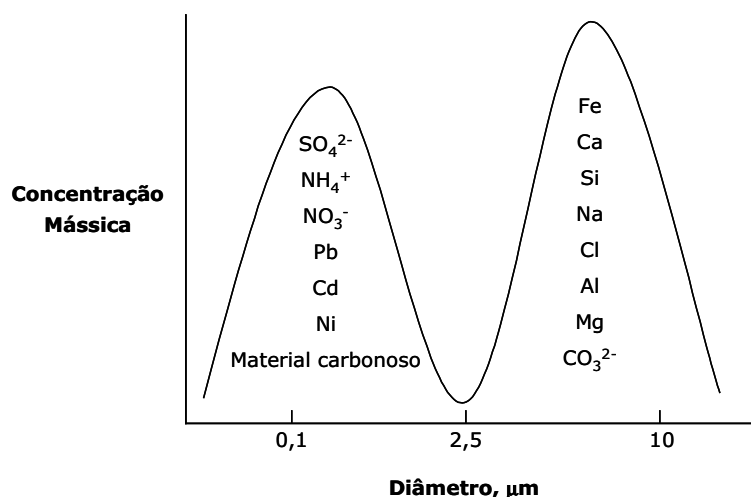


Figura 1.1 Típica segmentação de algumas espécies químicas nas fracções de partículas submicrométricas e grosseiras. (Adaptado de Seinfeld (1986), Krivácsy e Molnár, (1998) e Samara e Voutsas (2005)).

Elementos como o K, Zn, V, Ni e o Rb, têm sido referidos como apresentando uma distribuição por tamanhos bimodal, resultado da presença de fontes antropogénicas e naturais destes elementos (Maenhaut *et al.*, 2002; Smolík *et al.*, 2003). No caso particular do elemento K, a respectiva presença em partículas finas é geralmente associada à ocorrência de fenómenos de combustão de biomassa e de incineração de resíduos sólidos.

1.2.1. Aerossóis carbonosos: carbono orgânico e carbono elementar

O conteúdo em carbono total (CT) presente nos aerossóis atmosféricos é geralmente definido como a soma dos conteúdos de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico (CO) e de carbono elementar (CE), sendo este último por vezes também designado por carbono negro (CN). De facto, verifica-se na literatura que os termos *CN* e *CE* são habitualmente utilizados para designar a componente do aerossol carbonoso que é emitida directamente para atmosfera, como resultado da combustão

incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa. No entanto, e tendo em conta que não existe um verdadeiro limite entre a fracção de CO e esta fracção de carbono primário, na prática, os conceitos de CO e de CE, ou de CN, são definidos operacionalmente e dependem do método adoptado para a respectiva diferenciação analítica (Krivácsy *et al.*, 2001a; Gelencsér, 2004).

Assim, o termo *CN* designa a componente do aerossol carbonoso que absorve luz e que é quantificada através de métodos ópticos. Neste tipo de métodos é necessária uma calibração prévia com matéria carbonosa refractária, cujas propriedades ópticas sejam amplamente conhecidas (Gelencsér, 2004). Por outro lado, o termo *CE* designa a fracção de aerossol carbonoso refractário quantificada através de métodos térmicos ou termo-ópticos (Gelencsér, 2004). A diferenciação analítica entre as fracções de CO e de CE, por métodos térmicos, é dificultada pela ocorrência de pirólise de uma parte do CO, a qual é convertida em CE. Neste sentido, os métodos termo-ópticos permitem contabilizar esta fracção de CO pirolisado, sendo actualmente reconhecidos como os mais fidedignos para a diferenciação analítica CO/CE (Gelencsér, 2004).

Estudos de intercomparação, com amostras de aerossóis característicos de um ambiente urbano, mostram a existência de diferenças substanciais nos valores de CE e de CN obtidos com a aplicação de diversos métodos de diferenciação analítica CO/CE e CO/CN, respectivamente (Schmid *et al.*, 2001; ten Brink *et al.*, 2004). Actualmente, a diferenciação analítica das fracções CO/CE e CO/CN continua a ser um assunto em aberto e não totalmente esclarecido, que requer investigação adicional.

Em termos de composição química, a fracção de CE/CN é constituída por camadas do tipo gráfico desordenadas, as quais são idealizadas como estruturas microcristalinas de moléculas aromáticas policíclicas que possuem grupos funcionais oxigenados (por exemplo: grupos hidroxilo e carboxilo) e azotados na sua superfície (Smith e Chughtai, 1995; Gelencsér, 2004).

No que diz respeito à composição química da fracção de CO, esta apresenta um vasto conjunto de compostos de estrutura variável, dos quais se destacam, por exemplo, compostos de baixo peso molecular como os ácidos oxálico e malónico (Sempéré e Kawamura, 1994), mas também hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos oxigenados, constituintes terpénicos, aldeídos, álcoois e alifáticos dicarboxílicos (Alves *et al.*, 2002).

Estudos recentes mostram que uma fracção considerável (12-95%) da componente orgânica dos aerossóis é solúvel em água (Sempéré e Kawamura, 1994;

Facchini *et al.*, 1999; Zappoli *et al.*, 1999; Decesari *et al.*, 2000, 2001; Krivácsy *et al.*, 2001b; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Kiss *et al.*, 2002; Carvalho, 2003; Mader *et al.*, 2004). A natureza química desta fracção é ainda pouco conhecida, mas admite-se que tenha uma importância essencial sobre as propriedades físico-químicas das nuvens e que possa contribuir para que as partículas atmosféricas actuem como núcleos de condensação (Facchini *et al.*, 1999). Sendo esta fracção o objecto de estudo do presente trabalho de dissertação, esta será abordada em detalhe na secção 1.6 deste Capítulo 1.

De um modo geral, as concentrações de CT descritas na literatura, para amostras de aerossóis característicos de diferentes ambientes atmosféricos, correspondem apenas ao conjunto dos valores das concentrações de CO e de CE (ou de CN). O conteúdo de CI é habitualmente quantificado e/ou removido recorrendo ao pré-tratamento com ácido dos filtros utilizados para a colheita das amostras de aerossóis (Zappoli *et al.*, 1999).

Verifica-se, no geral, que para partículas com $d_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$, o CT constitui cerca de 14 a 50% da massa do aerossol (Zappoli *et al.*, 1999; Decesari *et al.*, 2000; Krivácsy *et al.*, 2001b; Yang *et al.*, 2005), podendo atingir, na vizinhança de vias de tráfego intenso, valores da ordem de 80% da massa de partículas com $d_{ae} < 10 \mu\text{m}$ (Ruellan e Cachier, 2001). Já em localidades portuguesas, como Alfragide (urbano), Aveiro (suburbano), Giesta (rural), Areão (rural/costeiro) e Ilha Terceira (oceânico), foram encontrados valores médios de CT da ordem de 13-19%, 9%, 15%, 3-15% e 2% da massa do aerossol com $d_{ae} < 10 \mu\text{m}$, respectivamente (Carvalho, 2003). De acordo com os mesmos autores, a fracção de CO constitui a fracção maioritária do aerossol carbonoso, podendo representar cerca de 28 a 94% do CT. Contudo, é de salientar que a amplitude destes valores depende do método aplicado pelos autores para a diferenciação analítica entre as fracções de CO e de CE (ou de CN). Daí que a comparação de valores de concentração de CO ou de CE (ou de CN), obtidos em diferentes ambientes atmosféricos, deve ser efectuada com especial cuidado.

1.3. Análise dos aerossóis atmosféricos

Nos últimos anos têm sido implementados consideráveis esforços no sentido de avaliar os efeitos dos aerossóis, em particular os efeitos da fracção de partículas com

diâmetro inferior a 2,5 μm , em áreas tão diversas como a atmosfera, o clima e a saúde pública. As investigações efectuadas nestas áreas englobam não só o estudo a nível regional das propriedades físicas e químicas dos aerossóis, mas também a comparação a nível global das características dos aerossóis de diferentes regiões (Decesari *et al.*, 2001; Krivácsy *et al.*, 2001a; Mader *et al.*, 2004).

A premência na obtenção de respostas acerca das propriedades físico-químicas das partículas atmosféricas, motivou o desenvolvimento de metodologias e de técnicas adequadas para o efeito. A Figura 1.2, reproduzida a partir do artigo de revisão de Pöschl (2005), sistematiza as principais etapas e técnicas aplicadas à caracterização dos aerossóis atmosféricos.

Como é óbvio, a aplicação das diversas técnicas e métodos de análise descritos na figura é adaptada ao tipo de amostra (partículas individuais, em suspensão ou depositadas) e ao parâmetro em estudo (físico ou químico) (Pöschl, 2005). Em consequência, e tal como ilustrado pelas iterações da Figura 1.2, muitas metodologias poderão envolver a associação de várias etapas e/ou de várias técnicas analíticas. Diversos exemplos destas metodologias encontram-se descritos na literatura, dos quais se destacam os trabalhos desenvolvidos por Hitzenberger e Tohno (2001), Kim *et al.* (2005), Marinoni *et al.* (2005) e Van Dingenen *et al.* (2005). De um modo geral, os trabalhos desenvolvidos por estes autores englobam a utilização de técnicas analíticas que visam não só a determinação das propriedades ópticas e físicas (nefelómetro, aetalómetro, monitor beta, gravimetria, contador de núcleos de condensação) dos aerossóis atmosféricos, mas também a determinação das respectivas propriedades químicas (método termo-óptico, cromatografia iónica (CI), microscopia electrónica de varrimento, ressonância magnética nuclear (RMN)).

Alguns dos equipamentos referidos na Figura 1.2 permitem a medição *in-situ* e em tempo real de algumas propriedades das partículas atmosféricas. Contudo, a determinação das propriedades químicas, em particular a determinação de componentes químicos individuais dos aerossóis, é muito mais complexa e paulatina do que a avaliação do tamanho ou do número de partículas. Esta situação deve-se sobretudo ao facto dos aerossóis atmosféricos, e em particular a sua fracção orgânica, apresentar um elevado número de compostos com uma vasta gama de propriedades químicas (exemplo: número de átomos de carbono, grupos funcionais) e termodinâmicas (exemplo: solubilidade em água, higroscopicidade, tensão superficial, densidade, pressão de vapor) (Saxena e Hildemann, 1996).

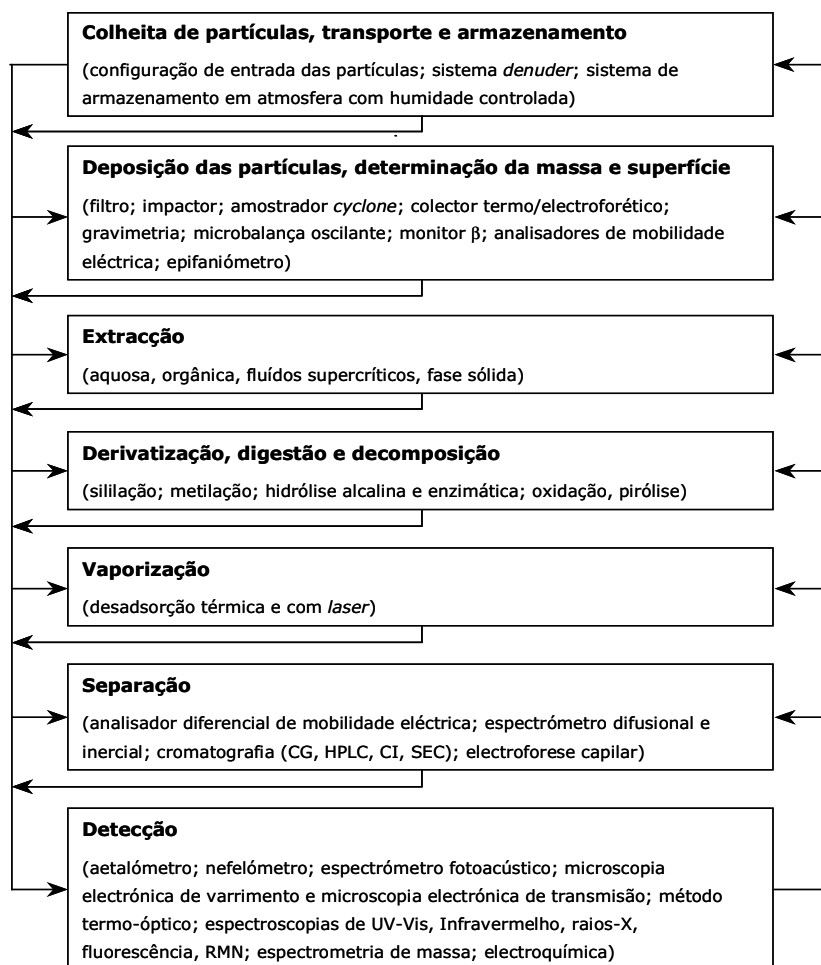


Figura 1.2 Representação esquemática dos procedimentos analíticos e técnicas para a caracterização física e química de aerossóis atmosféricos. CG, Cromatografia Gasosa; HPLC, sigla inglesa de Cromatografia Líquida de Alta Pressão (*High-Pressure Liquid Chromatography*); CI, Cromatografia Iónica; SEC, sigla inglesa de Cromatografia de Exclusão por Tamanhos (*Size Exclusion Chromatography*). As setas ilustram as diversas possibilidades de associação entre as várias etapas e técnicas analíticas. (Reproduzido de Pöschl (2005)).

As metodologias analíticas tradicionalmente aplicadas para a caracterização química dos aerossóis, envolvem a colheita das partículas atmosféricas em substratos sólidos, o transporte das amostras, o armazenamento e o tratamento laboratorial da amostra para a obtenção de uma fracção enriquecida nos compostos de interesse analítico. Nestas metodologias, a primeira etapa da colheita das partículas atmosféricas é de interesse vital, dada a necessidade de se garantir a obtenção de uma amostra representativa da matéria particulada em suspensão.

Um amostrador de elevado caudal em conjunto com um substracto sólido (filtro) é provavelmente a metodologia mais utilizada para a determinação da concentração total das partículas em suspensão. Contudo, quando se visa a caracterização química das partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 e 2,5 μm , é usual acoplar ao amostrador uma cabeça de pré-separação que restringe a colheita de partículas a diâmetros inferiores a 10 ou 2,5 μm (Figura 1.3). A colheita das partículas atmosféricas é efectuada a caudais da ordem de 0,5 a 1,3 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$, durante períodos que oscilam desde algumas horas até a um máximo de 2 a 8 dias (Subbalakshmi *et al.*, 2000; Krivácsy *et al.*, 2001b; Alves *et al.*, 2002; Kiss *et al.*, 2002; Carvalho *et al.*, 2003; Samburova *et al.*, 2005). Estes elevados caudais e prolongados tempos de colheita das partículas atmosféricas visam a obtenção de quantidade de amostra suficiente para as várias análises gravimétrica e química, sendo imprescindíveis para a determinação de compostos cujas concentrações na atmosfera são muito baixas (Mark, 1998).

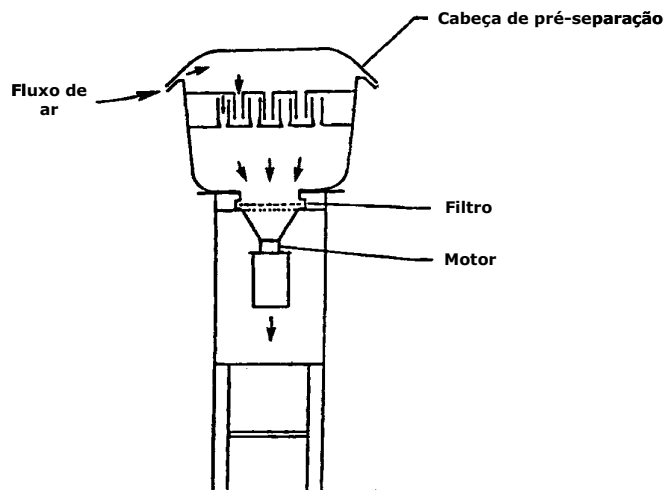


Figura 1.3 Representação esquemática de um amostrador de elevado caudal com cabeça de pré-separação para colheita de partículas com diâmetro $<10 \mu\text{m}$. (Reproduzido de Mark (1998)).

A selecção do material filtrante é também de extrema importância e deverá ser adequada ao objectivo da análise. A fibra de vidro encontra-se entre os meios

filtrantes mais utilizados para a amostragem de aerossóis atmosféricos. É um material robusto que permite a retenção de elevada quantidade de massa de aerossol e que apresenta uma baixa retenção de humidade. Contudo, a determinação por gravimetria da concentração mássica do aerossol neste tipo de material está sujeita quer a erros por excesso (conversão *in situ* de dióxido de enxofre a sulfato), quer a erros por defeito (volatilização de partículas de nitrato de amónio e de cloreto de amónio). Além disso, a sua utilização deve ser evitada na determinação de elementos vestigiais, devido aos elevados valores obtidos nas análises de brancos destes filtros (Mark, 1998).

Para a análise de aerossóis carbonosos, o meio filtrante de eleição é a fibra de quartzo. Dado que apresenta uma elevada resistência a temperaturas tão elevadas como 800°C, este tipo de meio filtrante é o indicado para a determinação, por análise térmica, do conteúdo em CO e CE dos aerossóis (Turpin *et al.*, 2000; Gelencsér, 2004). No entanto, os filtros de fibra de quartzo apresentam uma elevada superfície específica, sendo por isso propícia a adsorção de compostos orgânicos semivoláteis (Turpin *et al.*, 2000). De facto, uma das principais questões associadas à utilização de filtros de fibra de quartzo para a análise de aerossóis carbonosos, diz respeito à ocorrência de fenómenos de adsorção (artefactos positivos) e/ou de volatilização (artefactos negativos) de compostos orgânicos semi-voláteis durante o período de amostragem (Turpin *et al.*, 2000; Gelencsér, 2004). A ocorrência de fenómenos de adsorção e de volatilização distinguem-se por conduzirem à quantificação por excesso e por defeito dos valores de CO quantificados na matéria particulada, respectivamente.

Durante o período de amostragem há ainda a considerar a possibilidade de ocorrência de reacções entre os compostos orgânicos das partículas depositadas no filtro e espécies radicais, ou gases vestigiais reactivos (exemplo: ozono), que passam através do filtro. A ocorrência deste tipo de reacções pode originar espécies mais voláteis ou menos voláteis, conduzindo também à ocorrência de artefactos negativos ou positivos, respectivamente (Gelencsér, 2004).

Algumas metodologias de amostragem optam pela introdução de dispositivos que permitem estimar a adsorção de compostos orgânicos semivoláteis durante o período de amostragem (Viidanoja *et al.*, 2002; Carvalho, 2003; Salma *et al.*, 2004). Uma das estratégias utilizadas inclui a colocação de um segundo filtro de quartzo por trás do primeiro (combinação QQ). A outra inclui a amostragem em paralelo com um filtro de *Teflon* seguido de um filtro de quartzo (combinação Q e TQ) (Turpin *et al.*, 2000). Em ambos os casos, o filtro da frente retém essencialmente matéria

particulada, em conjunto com alguns compostos orgânicos voláteis, enquanto que o filtro de trás fica exclusivamente exposto aos compostos orgânicos semivoláteis, alguns dos quais são adsorvidos (Turpin *et al.*, 2000). Das duas estratégias assinaladas, a combinação TQ é considerada como a mais indicada para obter uma estimativa mais correcta da adsorção dos compostos orgânicos semivoláteis (Turpin *et al.*, 2000; Gelencsér, 2004).

Durante a amostragem, a quantidade de compostos orgânicos que adsorvem nos filtros de quartzo aumenta até que seja alcançado um ponto de saturação, mantendo-se posteriormente constante (Turpin *et al.*, 2000). Simultaneamente, o aumento da quantidade de matéria particulada depositada no filtro de quartzo conduz à saturação dos sítios activos na superfície do filtro. Nesta situação, a dimensão relativa do erro resultante da adsorção de partículas diminui progressivamente com o aumento da quantidade de matéria particulada depositada no filtro (Gelencsér, 2004). Desta forma, o erro associado aos fenómenos de adsorção é mais significativo em amostras pouco carregadas e com pouco tempo de amostragem (Gelencsér, 2004), podendo ser reduzido com o aumento do tempo de amostragem ou do volume amostrado. Neste sentido, os amostradores de elevado caudal apresentam-se como uma boa alternativa para amostrar elevados volumes de ar em pouco tempo de amostragem, permitindo reduzir os erros associados à adsorção de compostos orgânicos semivoláteis (Carvalho, 2003).

McDow e Huntzicker (1990) verificaram que a adsorção de componentes gasosos nos filtros de quartzo diminui com o aumento da velocidade de filtração (razão entre o caudal volumétrico e a área exposta do filtro). A redução da área exposta do filtro, que tem como consequência o aumento da velocidade de filtração, pode também contribuir para reduzir a adsorção de compostos orgânicos semivoláteis (Carvalho, 2003).

Outras metodologias de amostragem apostam na utilização de um sistema que acopla, em série, um *denuder*, um filtro de quartzo para a colheita de partículas e um filtro (ou cartucho) para adsorção de CO eventualmente volatilizado (Turpin *et al.*, 2000). O *denuder* remove os compostos orgânicos semivoláteis e espécies oxidantes do ar amostrado, por difusão destes para as superfícies adsorventes (exemplo: carvão activado, polímeros adsorventes) do *denuder*. Devido ao menor coeficiente de difusão, a matéria particulada passa através do *denuder*, sendo recolhida no filtro de quartzo colocado a jusante deste dispositivo (Turpin *et al.*, 2000). Note-se, contudo, que a remoção prévia dos compostos semivoláteis altera o equilíbrio gás-partícula. Como forma de restabelecer este equilíbrio, os compostos semivoláteis originalmente adsorvidos no material particulado sofrem volatilização (Mader *et al.*, 2003). O CO que

é quantificado no segundo filtro é geralmente considerado como o CO volatilizado da matéria particulada depositada no primeiro filtro (Gelencsér, 2004).

De um modo geral, a ocorrência de artefactos negativos, como a volatilização de compostos orgânicos semivoláteis, é menos significativa do que a ocorrência de artefactos positivos. Este facto deve-se não só à menor área superficial das partículas, mas também ao facto dos compostos orgânicos semivoláteis que se encontram na superfície destas partículas se encontrarem em equilíbrio com a fase gasosa (Gelencsér, 2004). Alterações bruscas das condições de equilíbrio, como o aumento da temperatura, poderá resultar na volatilização dos compostos orgânicos semivoláteis originalmente presentes na fase particulada (Gelencsér, 2004).

Existem outros meios filtrantes, como sejam as membranas de policarbonato e de *Teflon*, as quais são recomendadas para a análise de elementos vestigiais com recurso às técnicas de microscopia electrónica e/ou de fluorescência dispersiva de raios-X (Mark, 1998). Estas membranas dificilmente poderão ser aplicadas em amostragens de caudal elevado, devido à enorme queda de pressão que induzem no fluxo de ar amostrado.

No que se refere ao tratamento laboratorial das amostras de partículas atmosféricas, este é geralmente adaptado ao composto ou fracção de compostos com interesse analítico. Os trabalhos de Zappoli *et al.* (1999), Krivácsy *et al.* (2001b), Alves *et al.* (2000), Kiss *et al.* (2002), Mayol-Bracero *et al.* (2002), Graham *et al.* (2002), Mader *et al.* (2004) e Yang *et al.* (2005), são apenas alguns exemplos de diferentes metodologias analíticas que visam a caracterização da componente orgânica e/ou inorgânica das partículas atmosféricas.

De um modo geral, a análise de espécies inorgânicas na matéria particulada envolve a determinação dos compostos que mais contribuem para a massa total do aerossol: nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e ião amónio (NH_4^+). A metodologia seguida envolve a extracção aquosa das espécies inorgânicas e a sua subsequente análise através da técnica de CI (Zappoli *et al.*, 1999; Mader *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005).

No caso da componente orgânica, os procedimentos aplicados são regra geral mais elaborados, envolvendo uma série de etapas que se iniciam com a determinação dos conteúdos em CO e CE, ou CN, da matéria particulada através de métodos térmicos ou termo-ópticos. A etapa subsequente é dominada pelos métodos de extracção dos compostos orgânicos, os quais, dependendo da natureza dos compostos em estudo, envolvem a utilização de solventes orgânicos ou de água ultra pura. No caso dos solventes orgânicos, é comum o recurso à utilização da extracção em Soxhlet

ou em banhos de ultrasons, enquanto que na extracção com água ultra pura recorre-se geralmente a banhos de ultrasons. É também comum a alguns dos trabalhos anteriormente referenciados, o recurso a técnicas de fraccionamento, quer como forma de reduzir a complexidade dos extractos das partículas atmosféricas, para subsequente identificação de compostos orgânicos, quer como método de caracterização por comparação com compostos padrão. Em geral, estas técnicas de fraccionamento incluem a extracção sequencial com solventes de diferente polaridade (Alves *et al.*, 2000), HPLC (Mayol-Bracero *et al.*, 2002), SEC e a ultrafiltração (Zappoli *et al.*, 1999; Krivácsy *et al.*, 2001b; Yang *et al.*, 2005). A etapa final das diversas metodologias analíticas envolvem, quer a especiação de compostos com recurso à técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (sigla inglesa, GC-MS) com derivatização prévia dos compostos orgânicos (Alves *et al.*, 2000; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Graham *et al.*, 2002; Mader *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005), quer a caracterização química das fracções com recurso à técnica de electroforese capilar (Krivácsy *et al.*, 2001b), análise elementar (Krivácsy *et al.*, 2001b; Kiss *et al.*, 2002), HPLC-MS (Krivácsy *et al.*, 2001b) e às técnicas espectroscópicas de UV-Vis, de infravermelho e de RMN de protão (^1H) (Decesari *et al.*, 2000, 2001; Krivácsy *et al.*, 2001b; Kiss *et al.*, 2002; Graham *et al.*, 2002).

1.4. Componente orgânica dos aerossóis atmosféricos: origens, transformações e interacções

Tal como referido anteriormente, o CE (ou CN) presente no aerossol carbonoso é um poluente primário, emitido directamente para atmosfera como resultado da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da biomassa (Gelencsér, 2004).

Já a matéria orgânica particulada pode ser emitida directamente para a atmosfera (origem primária) ou pode ser produzida *in situ* por intermédio de reacções químicas ou de mecanismos de conversão gás-partícula de compostos orgânicos voláteis (origem secundária) (Jacobson *et al.*, 2000; Seinfeld e Pankow, 2003). A contribuição relativa de ambos os processos primários e secundários para a componente orgânica particulada depende não só do tipo de emissões que ocorrem na área em estudo, mas também das condições meteorológicas e das propriedades químicas da atmosfera (Jacobson *et al.*, 2000; Seinfeld e Pankow, 2003). Dependendo

da sua origem, que condiciona o respectivo tamanho, as partículas atmosféricas podem ficar restringidas a uma determinada região, ou podem ser transportadas através de longas distâncias, podendo ocorrer no decurso desta migração transformações químicas da própria componente orgânica (Jacobson *et al.*, 2000).

Virtualmente, qualquer processo que desencadeie a emissão de partículas para a atmosfera é uma potencial fonte primária de matéria carbonosa particulada. Assim, as fontes primárias principais incluem a combustão da biomassa (fogos florestais, queimadas agrícolas, aquecimento das habitações) (Rogge *et al.*, 1998; Simoneit, 2002), combustão de combustíveis fósseis (doméstico, indústria, tráfego automóvel) (Hildemann *et al.*, 1991; Rogge *et al.*, 1993; IPCC, 2001), ressuspensão eólica de poeiras de solos, ressuspensão de poeiras de vias rodoviárias devido à circulação automóvel, resíduos resultantes do desgaste dos pneus dos automóveis (IPCC, 2001; Seinfeld e Pankow, 2003), materiais biológicos (resíduos de plantas e de animais, bactérias, vírus, pólen, esporos de fungos) (Bauer *et al.*, 2002; Gelencsér, 2004), aerossóis marinhos e aerossóis de outras águas superficiais contendo matéria orgânica dissolvida (Jacobson *et al.*, 2000; IPCC, 2001).

A Figura 1.4 apresenta, de uma forma sistematizada, os mecanismos de formação dos componentes orgânicos dos aerossóis secundários. Os compostos orgânicos voláteis (COV), precursores na formação dos compostos orgânicos secundários, são emitidos para a atmosfera, quer através de fontes naturais em ambientes marinhos e terrestres, quer através de fontes antropogénicas. Estimativas à escala global indicam que as emissões naturais de COV, maioritariamente resultantes da sudação de plantas, excedem as emissões antropogénicas de COV, sendo que estas últimas adquirem maior importância em meios tipicamente urbanos (IPCC, 2001; Seinfeld e Pankow, 2003; Kanakidou *et al.*, 2005). Como exemplos de COV biogénicos, são usualmente referidos os monoterpenos (α -pineno, β -pineno, sabineno e limoneno), os sesquiterpenos, os diterpenos, n-carbonilos, álcoois terpénicos e alguns compostos aromáticos (Kanakidou *et al.*, 2005). Recentemente, foi também sugerida a importância do isopreno, que contribui para cerca de metade do total de COV biogénicos emitidos, como precursor na formação dos aerossóis secundários (Limbeck *et al.*, 2003). Até então o isopreno não era tido em consideração nestes mecanismos de formação (Kanakidou *et al.*, 2005). No que se refere a COV emitidos por fontes antropogénicas, são normalmente citados o tolueno, o xileno, o trimetilbenzeno, bem como outras estruturas aromáticas (Kanakidou *et al.*, 2005).

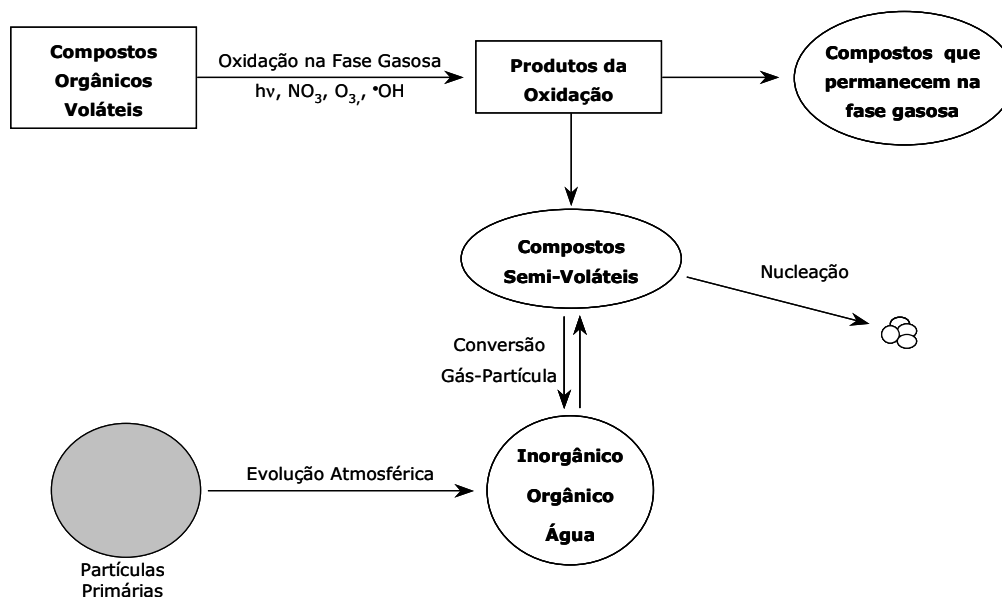


Figura 1.4 Representação esquemática dos processos de formação dos componentes orgânicos dos aerossóis secundários. (Adaptado de Seinfeld e Pankow (2003)).

Tal como sugere a Figura 1.4, a formação dos aerossóis secundários a partir dos COV processa-se, quer através de mecanismos de nucleação homogénea ou heterogénea dos compostos orgânicos semi-voláteis (COSV), quer da condensação destes últimos sobre partículas pré-existent (Seinfeld e Pankow, 2003; Kanakidou *et al.*, 2005). Os COSV resultam de reacções de oxidação na fase gasosa entre os COV e as espécies reactivas NO₃^{*}, O₃ e radical hidroxilo (*OH) (Jacobson *et al.*, 2000; Geléncser, 2004).

Para além dos dois processos anteriormente citados, estudos recentes sugerem ainda a ocorrência de reacções heterogéneas entre os COSV ou entre os COSV e os COV, bem como reacções de oxidação de COV catalisadas por espécies ácidas (exemplo: H₂SO₄) em aerossóis hidratados, resultando ambos os processos na formação de compostos orgânicos de baixa volatilidade (Limbeck *et al.*, 2003; Geléncser, 2004; Kanakidou *et al.*, 2005).

Note-se, contudo, que a componente orgânica dos aerossóis pode ela própria sofrer também transformações químicas, sendo estas extensíveis às camadas superficiais da componente de CN ou CE. Estas transformações podem ocorrer, quer por intermédio de reacções fotoquímicas com os agentes oxidantes NO₃^{*}, O₃ e OH^{*}, quer através de reacções de hidrólise ácida (exemplo: H₂SO₄, HNO₃) e reacções de degradação por radiação UV (Pöschl, 2005). A Figura 1.5 esquematiza os processos de

transformação química dos componentes orgânicos dos aerossóis atmosféricos. Contudo, é de salientar que os mecanismos e a cinética destas transformações químicas não estão minimamente elucidados, constituindo por isso um ponto importante de investigação na área da Química da Atmosfera.

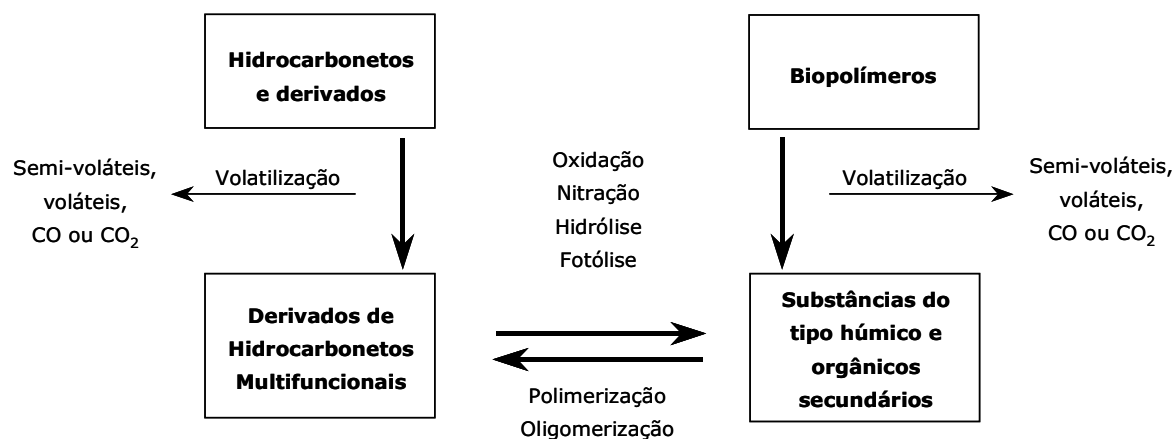


Figura 1.5 Representação esquemática dos processos de transformação química dos componentes orgânicos dos aerossóis atmosféricos. (Adaptado de Pöschl (2005)).

Sucintamente, a concepção vigente destes processos de transformação considera que os compostos orgânicos, originalmente presentes com um ou dois grupos funcionais, são convertidos, por via de reacções de oxidação, nitração, hidrólise e fotólise, em compostos orgânicos multifuncionais. A clivagem das moléculas orgânicas pode também originar a volatilização da matéria orgânica particulada, em resultado da formação de COSV, COV, monóxido de carbono (CO) ou dióxido de carbono (CO₂) (Pöschl, 2005). Adicionalmente, as transformações oxidativas e de degradação de biopolímeros poderá originar compostos orgânicos com características semelhantes às das substâncias húmicas de águas e de solos. Por outro lado, as reacções de condensação e os processos de oligomerização ou polimerização induzidos por espécies radicais, podem resultar na diminuição da volatilidade dos compostos orgânicos com a consequente formação de aerossóis orgânicos secundários não voláteis (Pöschl, 2005).

Em resultado dos processos de oxidação dos compostos orgânicos primários e da condensação de espécies orgânicas oxigenadas secundárias, a matéria carbonosa

particulada adquire características mais hidrofílicas, resultando no aumento da sua solubilidade em água. Deste modo, a presença destas espécies orgânicas oxidadas não só contribui para o aumento da importância da fracção de carbono orgânico solúvel em água (COSA) na massa total dos aerossóis, mas também favorece o desenvolvimento higroscópico das partículas atmosféricas, contribuindo para que estas últimas actuem como núcleos de condensação de nuvens (NCN) e de cristais de gelo (NCG) (Facchini *et al.*, 1999; Charlson *et al.*, 2001). Gysel *et al.* (2004) constataram que, em condições de humidade relativa entre 75-90%, a fracção inorgânica domina a adsorção e/ou absorção de moléculas de vapor de água (59-80%). Contudo, a fracção de COSA, nas mesmas condições, contribui em cerca de 41-20% para a adsorção e/ou absorção de vapor de água por parte das partículas atmosféricas.

É de salientar contudo que, em termos mecanísticos e quantitativos, estes fenómenos de interacção partículas atmosféricas/vapor de água ainda não estão completamente esclarecidos, em boa parte devido à complexidade estrutural da componente orgânica dos aerossóis atmosféricos (Gysel *et al.*, 2004; Pöschl, 2005).

1.5. Efeitos dos aerossóis atmosféricos no clima e na saúde pública

Em 2001, o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2001) identifica os aerossóis e os gases de estufa (vapor de água, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), ozono (O₃) e hidrocarbonetos halogenados), como os principais agentes perturbadores das condições climáticas do planeta. Contudo, o modo como estes agentes actuam sobre o balanço radiativo do sistema climático, isto é, sobre as variações dos fluxos de energia derivados da radiação solar e radiação terrestre, difere substancialmente um do outro (Ramanathan *et al.*, 2001).

Ao contrário dos gases de estufa, os aerossóis atmosféricos apresentam uma distribuição espacial e temporal extremamente heterogénea, em boa parte devido ao facto de apresentarem um tempo de vida na atmosfera inferior ao dos gases de estufa, além de que as maiores concentrações estão geograficamente localizadas junto às fontes emissoras (Charlson *et al.*, 1992; Ramanathan *et al.*, 2001). Assim, e enquanto que os efeitos dos gases de estufa no balanço radiativo se fazem sentir a nível global, os aerossóis atmosféricos actuam a quer nível local, quer a nível regional, gerando um gradiente espacial de aquecimento em alguns locais e arrefecimento em outros (Penner *et al.*, 1994). A influência dos aerossóis no sistema climático é mais

acentuada nos períodos diurnos e no Verão, contrastando com a actividade constante dos gases de estufa. Adicionalmente, os fenómenos climáticos associados aos aerossóis não variam linearmente com a concentração, tamanho e composição das partículas, o que evidencia o quanto a influência dos aerossóis no clima é mais complexa do que a influência radiativa dos gases de estufa (Charlson *et al.*, 1992).

De uma forma redutora, os efeitos dos aerossóis atmosféricos no balanço radiativo do sistema climático são classificados como efeitos directos e efeitos indirectos (Charlson *et al.*, 1992). A Figura 1.6 apresenta, de uma forma sumária, os efeitos climáticos, e as respostas do sistema climático a esses efeitos, decorrentes da presença dos aerossóis atmosféricos.

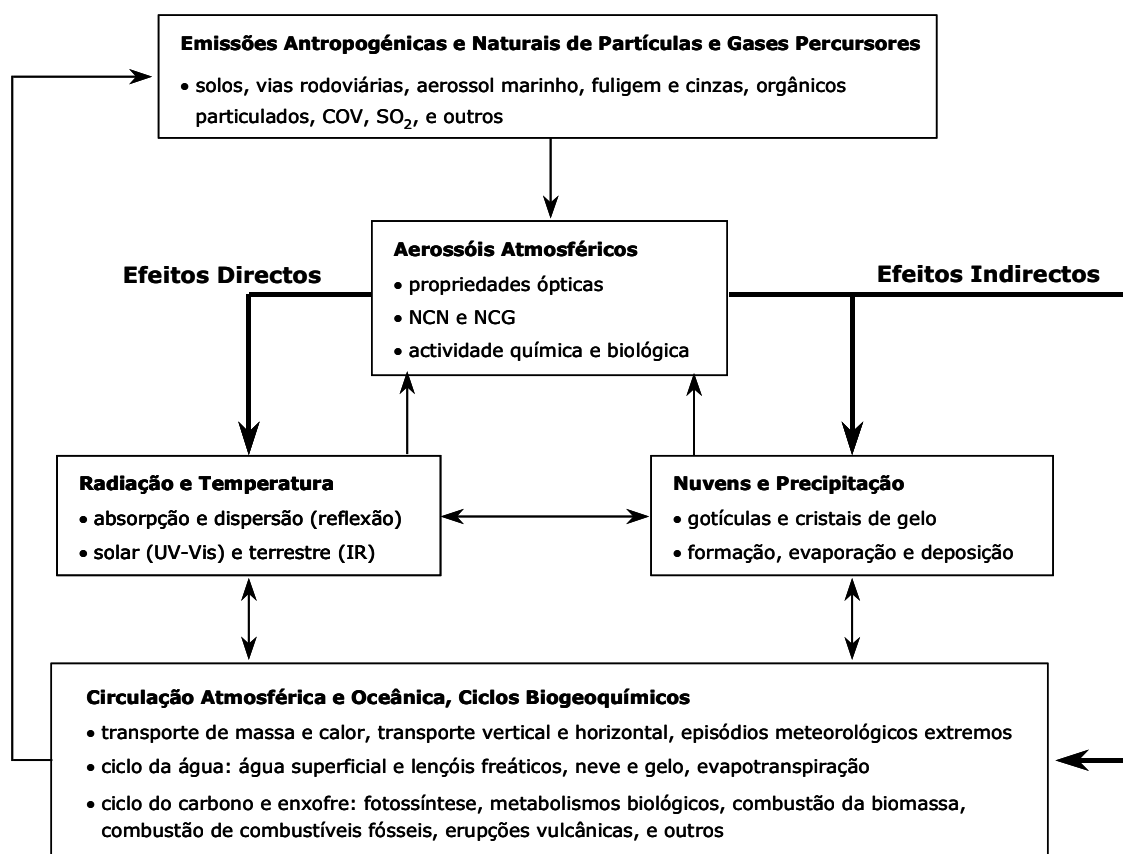


Figura 1.6 Representação esquemática dos efeitos directos e indirectos dos aerossóis atmosféricos no sistema climático. (Adaptado de Pöschl (2005)).

Em termos directos os aerossóis atmosféricos estão envolvidos, quer em fenómenos de dispersão, quer em fenómenos de absorção da radiação solar incidente (Charlson *et al.*, 1992; Haywood e Boucher, 2000). A interacção entre os aerossóis e a radiação é determinada essencialmente pela composição das partículas, pelo diâmetro das partículas (d) e pelo comprimento de onda (λ) da radiação (IPCC, 2001; Baltensperger *et al.*, 2003). Em fenómenos de dispersão, o máximo de interacção entre os aerossóis e a radiação solar ocorre para $\pi d/\lambda \sim 1$. Em consequência, as partículas atmosféricas no modo de acumulação (0,1-1 μm) interagem em maior extensão com a radiação de menor λ do espectro solar, do que com a radiação na zona do infravermelho ($\lambda \sim 7\mu\text{m}$) emitida pela superfície da Terra (Baltensperger *et al.*, 2003).

Actuando como agentes de dispersão da radiação solar, as partículas submicrométricas, contendo SO_4^{2-} e CO, reduzem o fluxo de energia que chega à superfície terrestre, traduzindo-se num efeito de arrefecimento desta última (Charlson *et al.*, 1992). Por outro lado, as partículas atmosféricas que apresentam na sua constituição CN, dominam os fenómenos de absorção da radiação solar. Os efeitos deste tipo de aerossóis traduzem-se, quer pelo aquecimento da atmosfera, quer pelo arrefecimento da superfície, alterando o perfil vertical de temperatura e originando um declínio na evaporação e formação das nuvens (Kaufman *et al.*, 2002).

Estudos realizados sobre o Oceano Índico, durante períodos de elevada concentração de aerossóis antropogénicos, contendo SO_4^{2-} , NH_4^+ , sal marinho, NO_3^- , CN, CO e poeiras minerais, mostram que o CN contribui para o aquecimento de cerca de 3 Km, em altitude, da baixa atmosfera, reduzindo em cerca de 15% a quantidade de luz solar que alcança a superfície do oceano (Satheesh e Ramanathan, 2000; Ramanathan *et al.*, 2001). É de salientar que, a absorção da radiação solar por parte do CN não é apenas dependente da respectiva concentração, podendo também depender da forma como o CN se encontra localizado na partícula (Kaufman *et al.*, 2002). Haywood e Boucher (2000) sugerem que a absorção de radiação poderá aumentar se o CN estiver localizado no interior da partícula.

Note-se ainda que os efeitos do sal marinho, no balanço radiativo, são mais acentuados em locais próximos das fontes emissoras, uma vez que estas partículas grosseiras permanecem na atmosfera por períodos curtos, impedindo o respectivo transporte por longas distâncias (Charlson *et al.*, 1992). De um modo geral, o sal marinho absorve pouca radiação solar (Kaufman *et al.*, 2002), enquanto que as poeiras minerais tanto reflectem como absorvem radiação (Schwartz, 2004).

Diversos exemplos de efeitos radiativos de aerossóis atmosféricos, característicos de diferentes ambientes atmosféricos, podem ser encontrados no

estudo apresentado por Kaufman *et al.* (2002). Destacam-se aqui os exemplos das poeiras do Deserto do Saara ($d_{ae} > 1 \mu\text{m}$) e dos aerossóis antropogénicos das regiões urbanas e industriais do sudeste da Ásia (distribuição por tamanhos bimodal com mínimo para $d_{ae} = 1 \mu\text{m}$), às quais se encontram associadas absorções da ordem de 5% e 12% da coluna de aerossol, respectivamente. Apesar de em ambos os casos se verificar a mesma redução na quantidade de luz solar que alcança a superfície (23 Wm^{-2}), a quantidade de radiação que é reflectida para o espaço na região influenciada pelas poeiras do deserto (17 Wm^{-2}) é superior à verificada na região do sudeste asiático (10 Wm^{-2}). Esta diferença reflecte a maior absorção de radiação solar por parte dos aerossóis antropogénicos (13 Wm^{-2}) em comparação com a que ocorre nas poeiras do deserto (6 Wm^{-2}).

Os efeitos indirectos dos aerossóis atmosféricos estão essencialmente relacionados com a actuação destes últimos como NCN. A concentração, o tamanho e a higroscopicidade das partículas atmosféricas, influenciam a concentração e o tamanho das gotas formadas (Charlson *et al.*, 1992), reflectindo-se em última instância nas propriedades das nuvens e na evolução e desenvolvimento de precipitação (Kaufman *et al.*, 2002). Na Primavera de 1997, a monitorização por satélite da radiação solar reflectida pela Terra, permitiu verificar que nas regiões remotas sobre os oceanos, onde o nível de poluição é menor, as gotas constituintes das nuvens apresentam um tamanho superior ($12\text{-}14 \mu\text{m}$) ao verificado para regiões continentais com elevada concentração de aerossóis ($\sim 6 \mu\text{m}$) (Bréon *et al.*, 2002).

A formação de gotas mais pequenas e em maior número, induzida pelo aumento da concentração das partículas atmosféricas, produz dois efeitos: primeiro, a presença de um elevado número de gotas contribui para aumentar a reflexão de radiação solar pelas nuvens (Kaufman *et al.*, 2002) e, segundo, uma redução no tamanho das gotas pode reduzir a precipitação, dada a ineficácia na coalescência de gotas pequenas para a formação de chuva (Ramanathan *et al.*, 2001). De facto, a precipitação é um elemento chave na determinação do tempo de permanência e da extensão espacial das nuvens. Assim, a redução de precipitação aumenta o tempo de residência das nuvens, as quais, por sua vez, contribuem para o aumento do *albedo* terrestre (Charlson *et al.*, 1992). Para além destes efeitos radiativos, a inibição de precipitação pode interferir no ciclo hidrológico da Terra (Charlson *et al.*, 1992).

É de salientar, contudo, que nem todos os aerossóis atmosféricos são capazes de actuar como NCN. As partículas atmosféricas classificadas no modo de acumulação constituem a maioria dos NCN (IPCC, 2001). A par dos aerossóis de sulfato (de origem natural e antropogénica), cuja importância como NCN é amplamente reconhecida, os

compostos orgânicos solúveis em água podem também contribuir para que as partículas atmosféricas actuem como NCN (IPCC, 2001; Gysel *et al.*, 2004). Igualmente, a presença de gases vestigiais, como o ácido nítrico (HNO_3), os quais são altamente solúveis em água, podem ampliar a activação das partículas como NCN e, consequentemente, os efeitos destas últimas nas propriedades das nuvens (Charlson *et al.*, 2001). Tal como referido anteriormente, a presença de CN nas partículas atmosféricas pode também exercer influência sobre as propriedades das nuvens, através da alteração do perfil vertical de temperatura, originando um declínio na formação das nuvens (Kaufman *et al.*, 2002). Os aerossóis emitidos para atmosfera como resultado da combustão de biomassa, podem também actuar como NCN (Andreae *et al.*, 2004). As propriedades nucleantes deste material decorrem essencialmente da presença de compostos orgânicos solúveis em água, contendo grupos hidroxilo, carboxilo e carbonilo, os quais podem contribuir para cerca de 45-75% do CO dos aerossóis (Mayol-Bracero *et al.*, 2002).

Em suma, a emissão e a presença de partículas (biogénicas e antropogénicas) na atmosfera tem uma importância preponderante não só sobre o ciclo hidrológico, mas também podem afectar, à escala global e regional, a redistribuição de energia do sistema climático, a temperatura e os padrões de circulação atmosféricos e oceânicos em geral (Ramanathan *et al.*, 2001; Pöschl, 2005). Contudo, existem ainda muitas incertezas quanto à resposta efectiva do sistema climático à introdução de perturbações naturais e antropogénicas, não sendo ainda seguro se essas perturbações vão ser reforçadas (resposta positiva) ou inibidas (resposta negativa) pelo próprio sistema climático (Pöschl, 2005).

No que se refere aos efeitos dos aerossóis atmosféricos na saúde pública, diversos estudos epidemiológicos associam a presença de partículas finas e ultrafinas (diâmetro inferior a $0,1 \mu\text{m}$), bem como a poluição atmosférica, a doenças cardiovasculares, respiratórias e alérgicas, bem como ao desenvolvimento de neoplasias (Künzli *et al.*, 2000; Donaldson *et al.*, 2003; Bernstein *et al.*, 2004). No caso das partículas ultrafinas, estudos recentes mostram que estas podem alcançar os alvéolos pulmonares, transpor as membranas destes tecidos e penetrarem no sistema circulatório, exercendo um efeito toxicológico mais extenso do que as partículas com maior diâmetro aerodinâmico (Oberdöster, 2001; Bernstein *et al.*, 2004).

Alguns dos parâmetros e componentes que podem influenciar os mecanismos de actuação dos aerossóis e de outros poluentes atmosféricos sobre os tecidos biológicos incluem o tamanho das partículas, a sua estrutura, a sua concentração

mássica, a solubilidade, a composição química e a presença de outros componentes individuais, como sejam os metais de transição (Pöschl, 2005). Contudo, os mecanismos bioquímicos e os processos moleculares pelos quais as partículas atmosféricas apresentam efeitos toxicológicos não estão ainda completamente esclarecidos (Bernstein *et al.*, 2004). Bernstein *et al.* (2004) avançaram com algumas hipóteses para estes mecanismos, das quais se destacam a inflamação dos tecidos pulmonares induzida pela matéria particulada ou pelo ozono (O₃), alterações celulares (oxidativas e por radicais livres) induzidas por metais de transição e compostos orgânicos (exemplo: aromáticos policíclicos), modificações de proteínas intracelulares (exemplo: enzimas), inflamações induzidas por componentes biológicos como as endotoxinas bacterianas e inibição dos normais mecanismos de defesa (exemplo: supressão das funções dos macrófagos alvéolares).

1.6. Compostos orgânicos solúveis em água dos aerossóis atmosféricos: estado da arte

O estudo da fracção de COSA dos aerossóis atmosféricos tem constituído nos últimos anos uma das áreas mais activas no âmbito da Química da Atmosfera. O estudo recente de Gysel *et al.* (2004) confirma o carácter higroscópico desta fracção orgânica aquosa, o que permitiu ajuizar sobre a sua contribuição para que as partículas atmosféricas actuem como NCN. Contudo, a complexidade estrutural desta fracção orgânica e a escassa informação ainda disponível acerca das suas propriedades químicas, impõem barreiras ao esclarecimento dos processos físico-químicos que alicerçam a contribuição da fracção de COSA para os efeitos climáticos e de saúde pública dos aerossóis atmosféricos.

Saxena e Hildemann (1996) especularam sobre a natureza e a origem da fracção de COSA, tendo conduzido à elaboração de uma lista teórica de compostos prováveis de ocorrerem nesta fracção aquosa, a qual inclui ácidos carboxílicos, álcoois e aminoácidos. Facchini *et al.* (1999) adoptaram a abordagem clássica de identificação de estruturas moleculares (análise por GC-MS), tendo identificado cerca de 120 compostos em aerossóis característicos de uma área poluída, os quais incluem grupos carboxílicos, álcoois e ésteres. Contudo, estes compostos apenas correspondem a uma

pequena parcela (~5%) da fracção orgânica do aerossol que é solúvel em água, sendo que mais de 50% do COSA não foi identificado.

No entanto, Zappoli *et al.* (1999) e Krivácsy *et al.* (2000), em concordância com as investigações desenvolvidas por Mukai e Ambe (1986) e Havers *et al.* (1998), mostraram evidências de que uma fracção considerável do COSA apresenta uma natureza macromolecular, a qual os autores consideraram muito semelhante à das substâncias húmicas de origem natural.

O conceito de mistura complexa associado à fracção de COSA, motivou o desenvolvimento de novas metodologias para a avaliação das suas propriedades químicas. Decesari *et al.* (2000, 2001) apostaram na combinação de técnicas cromatográficas de separação, na tentativa de diminuir a complexidade estrutural da fracção de COSA, em conjunto com a identificação dos principais grupos funcionais, utilizando a técnica espectroscópica de RMN de ^1H . Os autores sugeriram a presença de compostos do tipo polióis e poliéteres, mono e di-ácidos alifáticos hidroxilados e poliácidos insaturados.

Posteriormente, Fuzzi *et al.* (2001) sugeriram modelos de distribuição dos principais grupos funcionais de acordo com as diversas classes de compostos representativas dos COSA, não tendo, contudo, sido sugerido nenhum composto específico. A elaboração destes modelos tiveram por base os resultados obtidos com a técnica de RMN de ^1H por Decesari *et al.* (2000).

Embora esta técnica espectroscópica permita obter uma visão global das principais classes de compostos presentes na fracção de COSA, quando se analisam estruturas que não apresentam ligações carbono-hidrogénio (C-H), ou então que apresentam muitas estruturas deste tipo, a informação disponibilizada por esta técnica é bastante ambígua, sendo essa ambiguidade reforçada pelo facto de se tratar de uma mistura complexa. Daí que a distribuição dos principais grupos funcionais sugerida por Fuzzi *et al.* (2001) apresenta um carácter bastante empírico, exigindo confirmação experimental.

Paralelamente, Varga *et al.* (2001) desenvolveram uma metodologia de extracção da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) baseada na utilização de um sistema de extracção em fase sólida. Em relação à primeira metodologia apresentada por Decesari *et al.* (2000), este último procedimento apresenta a vantagem de isolar a MOSA das espécies inorgânicas, abrindo as portas à caracterização física e química da fracção de COSA sem a interferência dos constituintes inorgânicos. Contudo, esta metodologia apenas permite isolar cerca de 60% da MOSA presente nos extractos

aquosos dos aerossóis, permanecendo ainda uma fracção importante do COSA por caracterizar.

Esta mesma metodologia foi posteriormente utilizada por Krivácsy *et al.* (2001b) e Kiss *et al.* (2002) na caracterização da MOSA de aerossóis atmosféricos recolhidos em duas zonas com características diferentes, ambas no centro da Europa: zona rural (Hungria) e zona de fundo rural (Alpes Suíços), respectivamente. Em ambos os casos, os autores aplicaram diversas técnicas analíticas tendo sido concluído sobre a ubiquidade de estruturas do tipo húmico nas partículas atmosféricas. Krivácsy *et al.* (2001b) sugere que a MOSA é constituída por duas fracções principais, contribuindo cada uma delas cerca de 50% para a fracção de COSA: (i) compostos acídicos com elevada conjugação e hidrofobicidade e (ii) compostos neutros pouco conjugados e hidrofílicos. Os resultados de Kiss *et al.* (2002) não divergem substancialmente dos resultados anteriores, tendo estes autores sugerido a presença de compostos altamente conjugados contendo grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo.

É ainda de salientar que, tanto Decesari *et al.* (2001) como Kiss *et al.* (2002) efectuaram estudos acerca da variabilidade sazonal das características químicas da fracção de COSA. Enquanto que Decesari *et al.* (2001) encontrou indícios desta variabilidade, Kiss *et al.* (2002) destacou o facto das características estruturais das fracções de MOSA isoladas, serem independentes da variabilidade sazonal associada à intensidade das emissões naturais e antropogénicas.

Recentemente, surgiram mais alguns trabalhos na área da caracterização estrutural do COSA de aerossóis atmosféricos. Os trabalhos apresentados por Mayol-Bracero *et al.* (2002) e Graham *et al.* (2002) são muito específicos, e dizem respeito a amostras de aerossóis recolhidas na região da Amazónia (Brasil) no período que inclui as épocas de maior intensidade de fogos na floresta Amazónica e de transição da época estival para a época de chuvas.

Nestes trabalhos, a metodologia de caracterização do COSA envolveu a aplicação de três técnicas diferentes: GC-MS, RMN de ^1H e HPLC/UV-Vis. A especiação de compostos individuais através da técnica de GC-MS não permitiu identificar mais do que 10% do total do COSA, a saber: manitol, arabitól, glucose, fructose, manose, galactose, sucrose, trealose, levoglucosano, aromáticos neutros e ácidos mono e dicarboxílicos. Já a aplicação da técnica de HPLC/UV-Vis (Mayol-Bracero *et al.*, 2002), baseada no trabalho anteriormente referido de Decesari *et al.* (2000), apenas permitiu fraccionar o COSA em três fracções diferentes de acordo com um gradiente de força iónica. No que se refere à aplicação da espectroscopia de RMN de ^1H (Graham *et al.*

(2002), há apenas a destacar o facto dos autores terem concluído pela presença de estruturas aromáticas e alifáticas substituídas.

Suzuki *et al.* (2001), aplicou a técnica de RMN de ^1H à caracterização de COSA de aerossóis atmosféricos característicos de uma zona urbana. Tal como nos trabalhos descritos anteriormente que aplicaram esta mesma técnica, a extracção do COSA das partículas depositadas nos filtros foi efectuada com água deuterada (D_2O). A análise espectroscópica permitiu aos autores identificarem 12 compostos com baixo peso molecular, dos quais se destacam o ácido acético, ácido succínico, ácido fórmico, ácido ftálico, metil- di- e trimetilamina e o metanol. Foi também sugerido que uma fracção considerável do COSA das partículas finas é constituída por ácidos dicarboxílicos e por ácidos ceto-carboxílicos e ceto-dicarboxílicos.

Carvalho *et al.* (2003), em extractos aquosos de aerossóis recolhidos numa área rural com intensa actividade agrícola (Alemanha) e numa área de floresta (Finlândia), identificaram por GC-MS compostos com 1 ou 2 grupos carboxilo e grupos hidroxilo, polióis (exemplo: manitol, arabitol e inositol), glucose, sucrose e levoglucosano.

Finalmente, Mader *et al.* (2004) identificaram, também por GC-MS, em amostras de COSA de aerossóis recolhidos na região entre o Japão, China e a Coreia, ácidos dicarboxílicos, aminas alifáticas (exemplo: metilamina e etilamina), alguns aminoácidos (exemplo: glicina, alanina, prolina, cistina e treonina), ácido ftálico, glicerol e levoglucosano.

Recentemente, o conceito de estrutura macromolecular geralmente associado à MOSA dos aerossóis foi questionado por Kiss *et al.* (2003) e Samburova *et al.* (2005). Enquanto que os primeiros estimaram a gama de massas moleculares da MOSA no intervalo de 215-345 Da, Samburova *et al.* (2005) estipulou o valor de 700 Da como o limite máximo da massa molecular da MOSA. Refira-se, no entanto, que esta gama de valores pode ser diferente para fracções de MOSA de aerossóis característicos de outros ambientes atmosféricos.

Tendo sido afirmado por diversos autores que a MOSA apresenta características estruturais muito semelhantes às das substâncias húmicas naturais, têm sido avançadas algumas hipóteses para explicar a origem deste tipo de matéria orgânica nos aerossóis atmosféricos. A combustão de biomassa é considerada como uma das

principais fontes primárias deste tipo de matéria orgânica (Mayol-Bracero *et al.*, 2002). A via alternativa de formação, considera a existência de reacções de polimerização e de oligomerização de compostos orgânicos com baixo peso molecular que foram emitidos directamente para a atmosfera (Mayol-Bracero *et al.*, 2002).

No entanto, a origem secundária da MOSA é também defendida por alguns autores (Gelencsér *et al.*, 2002; Limbeck *et al.*, 2003). Segundo o modelo de Gelencsér *et al.* (2002), a degradação microbiana e bioquímica de detritos orgânicos origina compostos orgânicos com baixo peso molecular, os quais se encontram em equilíbrio dinâmico com a matéria orgânica de solos. Apesar da maioria destes compostos não ser volátil, existem alguns compostos, como os aromáticos substituídos por grupos carboxílicos ou os alifáticos substituídos de cadeia curta, que podem difundir na forma gasosa para a atmosfera. Uma vez na atmosfera, estes COSV podem sofrer rápida nucleação e polimerização, originando compostos com características semelhantes às das substâncias húmicas. Neste modelo não é negligenciada a contribuição de fontes antropogénicas de COV para a formação de COSV, dando posteriormente origem às substâncias do tipo húmico. Contudo, dada a multiplicidade de fontes emissoras e a dificuldade em avaliar a importância de cada uma das fontes para a formação da matéria orgânica na atmosfera, os mecanismos propostos aguardam por confirmação experimental.

Limbeck *et al.* (2003) sugere que a formação de estruturas do tipo húmico ocorre por via de reacções heterogéneas do isopreno, do α -pineno ou de outro tipo de compostos terpénicos em meio ácido (H_2SO_4). Os mesmos autores também sugerem que a presença de agentes oxidantes, como o ozono, ou a presença de humidade, competem para a formação deste tipo de estruturas através da redução do rendimento das reacções heterogéneas.

Após o que foi exposto, torna-se claro que o conhecimento das características estruturais da MOSA dos aerossóis atmosféricos é ainda muito limitado. O gradiente cronológico dos diversos trabalhos mostra que ainda se aposta na abordagem clássica de especiação de compostos, permitindo apenas identificar um décimo do total dos compostos orgânicos solúveis em água.

**Amostragem e extracção do carbono
orgânico solúvel em água de
aerossóis atmosféricos**

Capítulo 2

2.1. Introdução

Neste segundo capítulo da dissertação descreve-se a metodologia de amostragem dos aerossóis atmosféricos, dando-se especial atenção à caracterização dos locais de amostragem e das condições meteorológicas verificadas durante as campanhas de amostragem. Neste trabalho foram seleccionados 3 locais de amostragem distribuídos por diferentes áreas geográficas e representativos de zonas costeira/urbana, rural e urbana. Em particular, na zona urbana foi incluído um segundo ponto de amostragem, que pelas suas características foi classificado como de fundo urbano. A escolha de uma variedade de pontos de amostragem, representativos de diferentes condições ambientais, é fundamental para a compreensão da influência das diversas fontes antropogénicas e naturais nas propriedades físico-químicas da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) das partículas atmosféricas.

Para além de uma variabilidade geográfica, a concentração de MOSA dos aerossóis apresenta também uma variabilidade sazonal, semelhante à verificada para a concentração de carbono total e de espécies inorgânicas (Decesari *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002). Dúvidas ainda existem em relação à variabilidade sazonal das propriedades físico-químicas da fracção orgânica solúvel em água das partículas atmosféricas. Assim, na zona rural a campanha de amostragem foi conduzida durante um período de nove meses, abrangendo diferentes períodos sazonais. Este segundo capítulo apresenta uma avaliação crítica dos parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, humidade relativa, precipitação, velocidade e direcção do vento) registados durante esta campanha de amostragem, por forma a constituir grupos de amostras enquadrados nos períodos sazonais da Primavera, Verão, Outono e Inverno.

Neste capítulo procede-se também a uma apreciação dos resultados obtidos na optimização do procedimento experimental para a extracção de carbono orgânico solúvel em água (COSA) das partículas atmosféricas.

2.2. Metodologia experimental

2.2.1. Caracterização dos pontos de amostragem

A Figura 2.1 apresenta uma secção do mapa de Portugal Continental onde se encontram assinalados cada um dos locais de amostragem seleccionados para a realização deste trabalho.

Um dos pontos de amostragem (ponto AV, 40°38'N, 8°39'W) encontra-se localizado na cidade de Aveiro, mais especificamente nas instalações da Universidade de Aveiro. Encontrando-se localizada numa zona costeira, e sendo a direcção dos ventos predominantemente de noroeste (ver secção 2.2.3.), a cidade de Aveiro sofre influência de massas de ar provenientes do Oceano Atlântico. No entanto, a pouca distância do ponto de amostragem, e a Oeste deste, encontra-se um troço rodoviário que é utilizado diariamente em larga escala. Deste modo, e considerando as características da área onde se insere este ponto de amostragem, no presente trabalho classificou-se a área em causa como zona suburbana costeira.

O segundo ponto de amostragem (ponto MOI, 40°57'N, 8°64'W) localiza-se no lugar de Moitinhos, no concelho de Ílhavo. O local de amostragem insere-se numa zona tipicamente rural com grande actividade agrícola. A região apresenta alguns fogos habitacionais abrangidos por terrenos agrícolas e por pequenas parcelas florestais.

O terceiro ponto de amostragem (ponto PO1, 41°12'N, 8°42'W) localiza-se junto à Rotunda da Boavista, na freguesia da Cedofeita, na cidade do Porto. Este ponto de amostragem insere-se numa zona urbana com elevada concentração de tráfego automóvel e aglomeração de fogos habitacionais.

O quarto ponto de amostragem (ponto PO2) situa-se na Rua do Melo, também na freguesia da Cedofeita, na cidade do Porto. De acordo com informação disponibilizada pelo Instituto Geográfico do Exército (www.igeoe.pt, último acesso em Maio 2005), o ponto PO2 situa-se a aproximadamente 600 metros, no sentido Este, do ponto de amostragem PO1. Apesar de se inserir numa zona urbana, o tráfego automóvel não é tão intenso como o que se verifica junto ao ponto PO1. A área em causa foi classificada como característica de fundo de centro urbano.

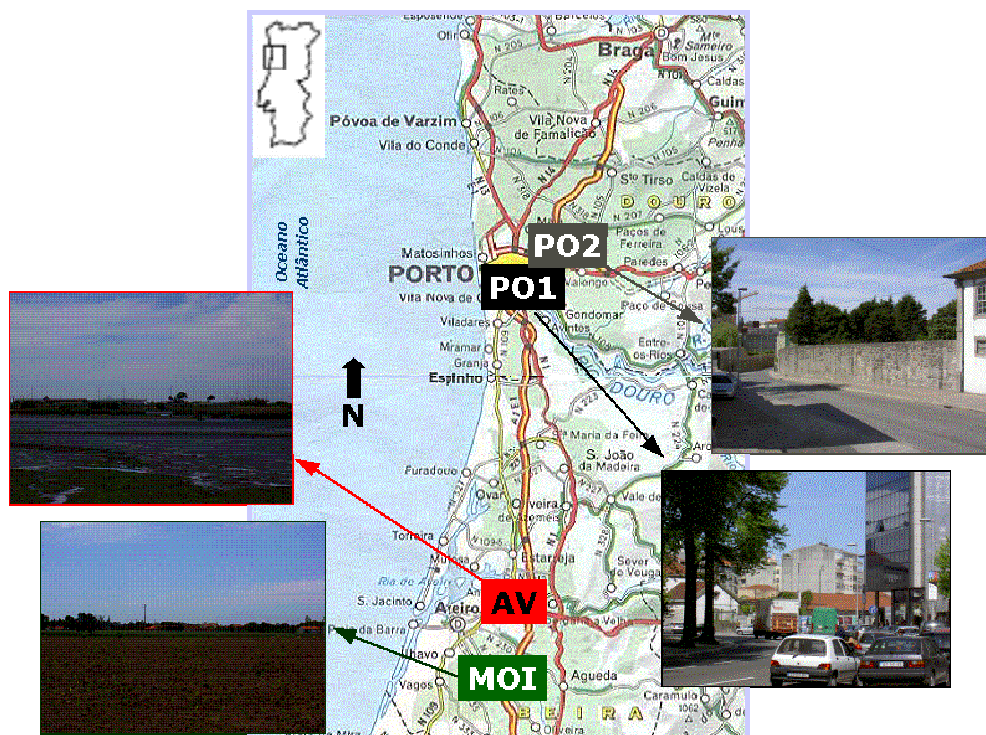


Figura 2.1 Localização geográfica em Portugal Continental dos pontos de amostragem representativos das zonas suburbana costeira (Aveiro) (AV), rural (Moitinhos, Ílhavo) (MOI), urbana (Rotunda da Boavista, Porto) (PO1) e de fundo de centro urbano (Rua do Melo, Porto) (PO2).

2.2.2. Metodologia de amostragem e parâmetros meteorológicos

Para a colheita das amostras de aerossóis atmosféricos foram utilizados filtros de quartzo (20,3x25,4 cm; Whatman QM-A) previamente calcinados a 500°C. A amostragem de partículas atmosféricas foi efectuada com um caudal volumétrico de 1,13 m³/minuto. A utilização de um elevado caudal volumétrico durante a amostragem de matéria particulada é fundamental para a obtenção de quantidade de amostra suficiente para a análise qualitativa e quantitativa da fracção orgânica solúvel em água dos aerossóis atmosféricos.

Nas campanhas de amostragem foram efectuadas colheitas de partículas atmosféricas com diâmetro inferior a 2,5 µm (PM_{2,5}). Para o efeito, utilizaram-se amostradores de elevado caudal equipados com cabeça de pré-separação *Sierra* PM₁₀ e impactor de elevado caudal *Sierra* com um estágio e munido com um segundo filtro de quartzo previamente calcinado a 500°C. Este filtro retém as partículas atmosféricas cujo diâmetro se situa entre 2,5 µm e 10 µm. As partículas finas com diâmetro inferior

a 2,5 μm ficam retidas no primeiro filtro, o qual é colocado num sistema porta-filtros que contém um caixilho de Teflon com abertura central de 15x16,5 cm e cuja função é concentrar a área de amostragem.

No decurso das campanhas de amostragem procedeu-se à pesagem dos filtros, antes e após a exposição, por forma a quantificar a concentração mássica da matéria particulada depositada nos filtros (ver secção 2.2.3.). Após a pesagem, os filtros amostrados foram acondicionados em papel de alumínio e congelados para futuro tratamento analítico.

A colheita de matéria particulada nos pontos de amostragem de Aveiro e de Moitinhos foi efectuada em períodos de 7 dias abrangendo as fases diurna e nocturna. Este procedimento visa garantir a obtenção de quantidade de amostra suficiente para a análise qualitativa da fracção orgânica solúvel em água dos aerossóis atmosféricos. Na Tabela 2.1 identificam-se os períodos em que decorreram cada uma das campanhas de amostragem.

Pontos de Amostragem	Período
Aveiro (AV)	18 a 25 de Fevereiro de 2002
Moitinhos (MOI)	1 de Junho de 2002 a 3 de Março de 2003
	29 de Maio a 31 de Junho de 2003
Porto (PO1)	11 a 19 de Novembro de 2003
Porto (PO2)	12 a 19 de Novembro de 2003

Tabela 2.1 Localização temporal das campanhas de amostragem em Aveiro, em Moitinhos e no Porto.

A campanha de amostragem efectuada em Aveiro foi considerada uma campanha-piloto, a partir da qual se irá proceder à optimização da metodologia de extracção dos compostos orgânicos das partículas atmosféricas, e estimar a quantidade de amostra necessária para a análise qualitativa da fracção orgânica solúvel em água.

Na campanha de amostragem realizada em Moitinhos foram efectuadas colheitas de partículas atmosféricas em períodos de 7 dias durante 9 meses, abrangendo os períodos sazonais de Verão, de Outono e de Inverno. Ao fim de cada período de 7 dias procedeu-se à substituição dos filtros contendo as amostras. Durante a estação sazonal da Primavera, que coincidiu com um período de 3 meses, não foram efectuadas colheitas de aerossóis atmosféricos devido a dificuldades técnicas associadas ao amostrador. No caso dos pontos de amostragem PO1 e PO2 no Porto, a colheita de partículas atmosféricas foi reduzida para 48 horas. No caso particular do ponto PO1, e devido a um problema técnico com o amostrador, em três das quatro campanhas de amostragem de 48 horas realizadas, a colheita dos aerossóis atmosféricos processou-se das 0:00 horas às 14:00 horas.

Na Figura 2.2 apresentam-se fotografias dos filtros após a colheita dos aerossóis atmosféricos. São visíveis nas fotografias pequenos cortes que correspondem a discos de 0,9mm de diâmetro retirados dos filtros após amostragem para posterior análise de carbono total e de carbono elementar (secção 2.2.4.). Visualmente é notória a semelhança entre os filtros dos diferentes locais de amostragem. No entanto, recorde-se que o tempo de amostragem no Porto é inferior ao do utilizado em Aveiro e em Moitinhos, permitindo inferir da elevada concentração de partículas em suspensão no meio urbano quando comparado com as zonas costeira/urbana e rural.

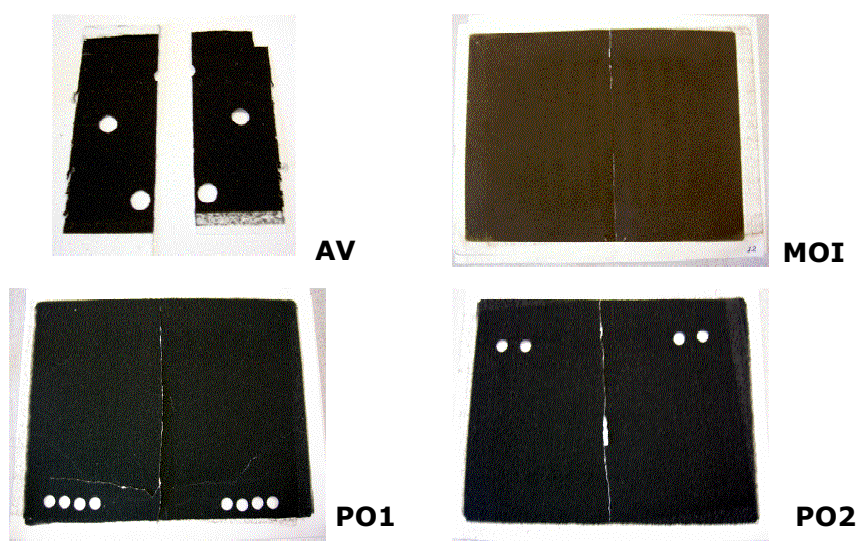


Figura 2.2 Fotografias dos filtros após a colheita dos aerossóis atmosféricos nos pontos de Aveiro (AV), de Moitinhos (MOI) e do Porto (PO1 e PO2).

Durante a campanha de amostragem realizada em Moitinhos, procedeu-se à aquisição de dados meteorológicos de temperatura do ar, percentagem de humidade relativa, precipitação, velocidade e direcção do vento. No que se refere às campanhas de amostragem em Aveiro e no Porto, os mesmos parâmetros meteorológicos foram disponibilizados pela Estação Meteorológica do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e pelo Instituto de Meteorologia (Estação Meteorológica de Pedras Rubras), respectivamente.

2.2.3. Determinação da concentração mássica de aerossóis atmosféricos

A determinação da concentração mássica da matéria particulada recolhida nas várias campanhas de amostragem foi efectuada através da pesagem dos filtros, antes e após exposição, em condições de humidade controlada. Para o efeito, os filtros são colocados no interior de uma caixa de madeira contendo nitrato de cálcio tetra-hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Este sal, sendo higroscópico, adsorve o vapor de água permitindo atingir valores de humidade relativa da ordem de 50%. Os filtros permanecem nestas condições durante aproximadamente 24 horas sendo posteriormente pesados.

2.2.4. Determinação da concentração de carbono total, carbono elementar e carbono orgânico nas amostras de aerossóis atmosféricos

O conteúdo de carbono orgânico (CO) e de carbono elementar (CE) nas partículas atmosféricas depositadas nos filtros durante as campanhas de amostragem foi determinado através de um analisador termo-óptico desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Pio *et al.*, 1994). O conteúdo de carbono total (CT) é determinado pela soma dos conteúdos de CO e de CE.

Sucintamente, o analisador termo-óptico é constituído por um tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento, um controlador de temperatura, um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo para análise de dióxido de carbono (CO_2), uma fonte de radiação *laser* e um detector desta última. Secções circulares dos filtros, com 0,9 mm de diâmetro, são colocadas verticalmente no interior do tubo de quartzo, ao nível da primeira zona de aquecimento, a qual é aquecida de modo controlado até a uma temperatura final de 850°C. A segunda zona de aquecimento do

tubo de quartzo, que se encontra preenchida com óxido cúprico, é mantida a uma temperatura constante de 700°C durante toda a análise, por forma a garantir a conversão total a CO₂ de todo o carbono anteriormente volatilizado. A análise do CO₂ é efectuada por um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo.

A Tabela 2.2 sistematiza as várias etapas que integram o programa de temperaturas.

Atmosfera	Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
N ₂	1	0	90
	2	2	140
	3	2	150
	4	0	330
	5	4	350
	6	0	600
	7	5	600
	8	0	250
	9	3	250
N ₂ /O ₂ (24:1)	10	1	350
	11	7	500
	12	0	850
	13	6	850

Tabela 2.2 Programa de temperaturas utilizado para a determinação do conteúdo de CT e CE nas partículas atmosféricas depositadas nos filtros durante nas campanhas de amostragem.

Os analisadores de CO₂ são calibrados diariamente, através do acerto do zero com a mistura de gases utilizada na análise, sendo o acerto do ganho efectuado com uma atmosfera padrão contendo 337 ppm de CO₂ em ar reconstituído. Periodicamente, são realizados ensaios de recuperação de CT, utilizando secções circulares de filtros impregnadas com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio de concentrações conhecidas, sendo considerados aceitáveis valores de recuperação superiores a 90%.

Na primeira etapa do procedimento, efectuada em atmosfera de azoto (N₂), o carbono orgânico particulado é separado em fracções com diferentes níveis de volatilidade de acordo com as características dos compostos orgânicos presentes.

Assim, a concentração dos compostos orgânicos com menor massa molecular, e portanto mais facilmente volatilizáveis, é determinada a temperaturas inferiores a 150°C. Sucessivamente, e aos intervalos de temperatura de 150-350°C e 350-600°C ocorre a decomposição e oxidação dos compostos orgânicos com massas moleculares mais elevadas. Posteriormente, e já na segunda etapa do programa de aquecimento, a temperatura da primeira secção do tubo é elevada até aos 850°C por forma a volatilizar e oxidar a fracção de CE existente nas partículas depositadas no filtro. Esta segunda etapa é efectuada em atmosfera de azoto/ar na proporção de 24:1.

Durante a primeira fase do aquecimento em atmosfera de N₂, verifica-se que uma fracção do CO é passível de ser pirolisada, sendo transformada em CE e provocando o escurecimento do filtro. Para compensar este efeito e evitar que a fracção orgânica pirolisada seja quantificada como CE, a primeira é determinada por transmitância com o auxílio da radiação *laser*.

Previamente à análise dos filtros, procedeu-se a uma pré-extracção dos iões carbonato presentes nas partículas atmosféricas, expondo as secções circulares dos filtros a uma atmosfera contendo vapores ácidos (HCl) durante cerca de 1 hora.

2.2.5. Extracção da fracção de carbono orgânico solúvel em água (COSA) das amostras de aerossóis atmosféricos

A metodologia adoptada para a extracção da fracção de COSA das partículas atmosféricas foi optimizada aplicando, para o efeito, dois procedimentos de extracção diferentes a secções do filtro da campanha de amostragem em Aveiro.

Na primeira metodologia (metodologia I), uma secção do filtro foi cortado em pequenos pedaços e extraída com 100 mL de água Milli-Q num banho de ultra-sons, durante 15 minutos. Após esta primeira etapa de extracção, os pedaços de filtro são retirados por filtração, utilizando membranas de PVDF (Gelman Sciences) com tamanho de poro 0,22 µm. Os pedaços de filtros recuperados são submetidos novamente a este procedimento de extracção até a um limite de sete réplicas. Entre cada réplica, os pedaços de filtro foram retirados por filtração, utilizando membranas de PVDF de 0,22 µm. Em cada um dos extractos aquosos obtidos após a filtração, foi determinado o conteúdo de carbono orgânico dissolvido.

Na segunda metodologia (metodologia II), outra secção do filtro foi também cortada em pequenos pedaços e extraída com 100 mL de água Milli-Q sob agitação manual durante 5 minutos. Durante este processo verificou-se a completa

desagregação dos pedaços de filtro. A mistura final obtida foi filtrada através de membranas de PVDF de $0,22\ \mu\text{m}$. Os resíduos de filtro recuperados foram submetidos a uma segunda réplica do procedimento de extracção anteriormente descrito. Posteriormente, determinou-se o conteúdo de carbono orgânico dissolvido nos dois extractos aquosos.

2.2.6. Determinação da concentração de COSA das amostras dos aerossóis atmosféricos

A concentração de COSA nos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos foi determinada a partir dos valores do conteúdo de carbono orgânico dissolvido (COD) nas fracções aquosas dos aerossóis. O método aplicado foi um método colorimétrico automatizado, em fluxo segmentado, desenvolvido no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Lopes *et al.*, 2006).

A metodologia de análise inclui cinco etapas principais e inicia-se com a acidificação de uma alíquota de amostra, seguida de purga com azoto (N_2), para remoção do carbono inorgânico eventualmente existente nos extractos aquosos. Após esta primeira etapa é adicionada à amostra uma solução tampão de persulfato de potássio. A solução resultante é posteriormente irradiada num reactor UV, resultando na oxidação da matéria orgânica dissolvida. Posteriormente, é adicionada à solução irradiada uma solução de hidroxilamina. A solução resultante é então conduzida para uma membrana de silicone permeável a gases. Aqui a solução flui tangencialmente à membrana, permitindo ao dióxido de carbono (CO_2) resultante da oxidação da matéria orgânica permear através da membrana e ser absorvido por uma solução de indicador de fenolftaleína que flui, também tangencialmente, na outra face da membrana. As moléculas de CO_2 ao serem absorvidas pela solução de fenolftaleína originam a diminuição do pH desta e, conseqüentemente, a diminuição da intensidade da cor da solução de indicador. Estas alterações na intensidade da cor da solução de fenolftaleína, consideradas proporcionais à quantidade de CO_2 absorvido, são detectadas numa célula de fluxo contínuo a 550 nm.

Foram utilizados padrões de hidrogenoftalato de potássio com diferentes concentrações (1 a 6 mg/L) para a obtenção de rectas de calibração a partir das quais se calcula matematicamente o conteúdo de COD das amostras. Para cada amostra foram efectuadas três determinações do conteúdo de COD.

2.3. Avaliação dos parâmetros meteorológicos nas campanhas de amostragem realizadas em Aveiro, Moitinhos e Porto

2.3.1. Parâmetros meteorológicos registados em Aveiro

Na Figura 2.3 encontra-se uma representação gráfica do perfil de variação diário da temperatura do ar e da humidade relativa registados em Aveiro durante o período de amostragem de 18 a 25 de Fevereiro de 2002. Verifica-se que a temperatura do ar segue um regime diário, com o aumento dos valores de temperatura ao início da manhã, cerca das 9:00 horas, até aproximadamente 16:00 horas, não ultrapassando os 15°C. Segue-se uma fase de diminuição dos valores de temperatura, coincidente com o período nocturno, atingindo valores mínimos próximos dos 4°C.

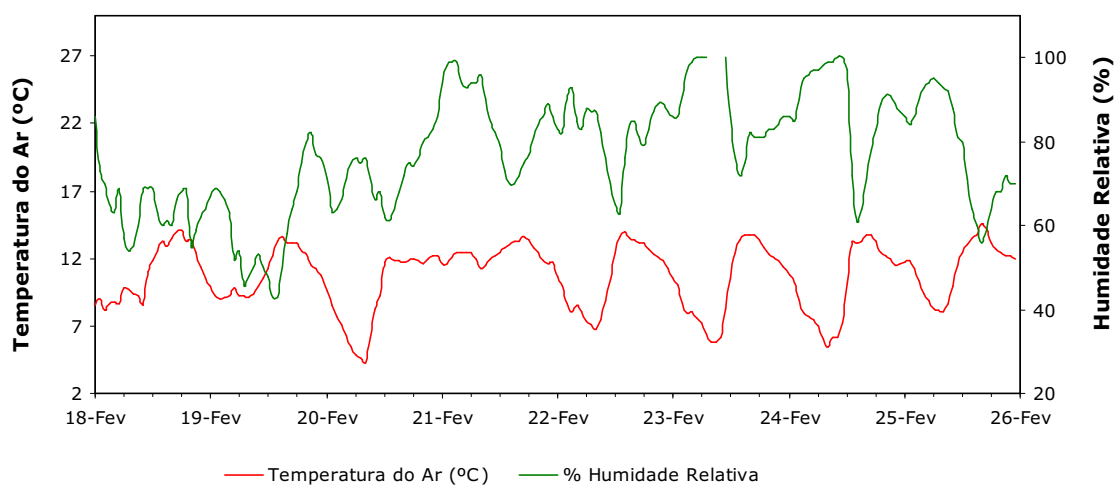


Figura 2.3 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar (°C) e da humidade relativa (%) registados a 20 metros de altura durante o período de amostragem em Aveiro.

Em relação à distribuição dos valores de humidade relativa, esta segue um padrão de distribuição diário à semelhança do verificado para a temperatura do ar. Verifica-se que a amplitude dos valores de humidade relativa situam-se na gama de 43 a 100%. Os valores de humidade relativa mais elevados foram registados durante os períodos nocturnos, coincidindo com os valores mais baixos de temperatura do ar. Verifica-se também que no período das 14:00 horas do dia 20 até às 17:00 horas do

dia 21, os valores de temperatura do ar mantiveram-se praticamente constantes, enquanto que a humidade relativa atingiu valores próximos de 100%.

No que se refere à distribuição diária da precipitação acumulada, representada na Figura 2.4, verifica-se a ocorrência de chuva apenas nos dias 21 e 23, com maior intensidade no dia 21. Na Figura 2.4 encontram-se também representados os valores da velocidade do vento registados durante o período de amostragem. De um modo geral, verifica-se que a velocidade do vento segue um padrão de distribuição diário, em que os valores máximos atingidos não excederam os $9,5 \text{ ms}^{-1}$.

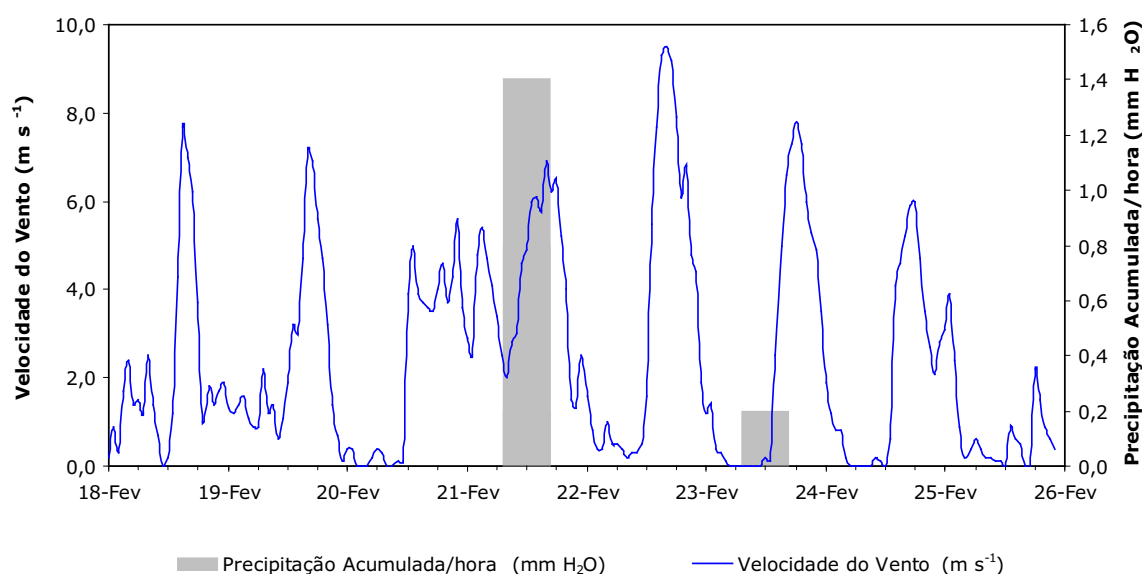


Figura 2.4 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (ms^{-1} , a 30 metros de altura) e da precipitação acumulada por hora ($\text{mm H}_2\text{O}$) durante o período de amostragem em Aveiro.

De acordo com a Rosa dos Ventos da Figura 2.5a, verifica-se que os ventos cuja velocidade é superior a $4,0 \text{ ms}^{-1}$ procedem maioritariamente do quadrante Noroeste-Oeste. Contudo, os ventos cujos valores de velocidade se situam na gama de $4,0$ a $0,2 \text{ ms}^{-1}$ procedem na sua maioria de Nordeste, enquanto que os ventos com velocidades mais baixas, inferiores a $0,2 \text{ ms}^{-1}$, derivam predominantemente de Este.

A distribuição diária da direcção do vento, representada graficamente na Figura 2.5b, indica que durante o período diurno a direcção do vento é maioritariamente de Noroeste, direcção segundo a qual se verificam valores de velocidade do vento superiores a $4,0 \text{ ms}^{-1}$. No entanto, diariamente a partir das 21:00 horas a direcção do

vento passa a ser essencialmente do quadrante Nordeste-Este, coincidente com valores de velocidade do vento inferiores a $4,0 \text{ ms}^{-1}$. Este perfil de variação diária da direcção do vento indica, que o local de amostragem de Aveiro encontra-se sob influência de brisa marinha durante o período diurno e de brisa terrestre no período nocturno.

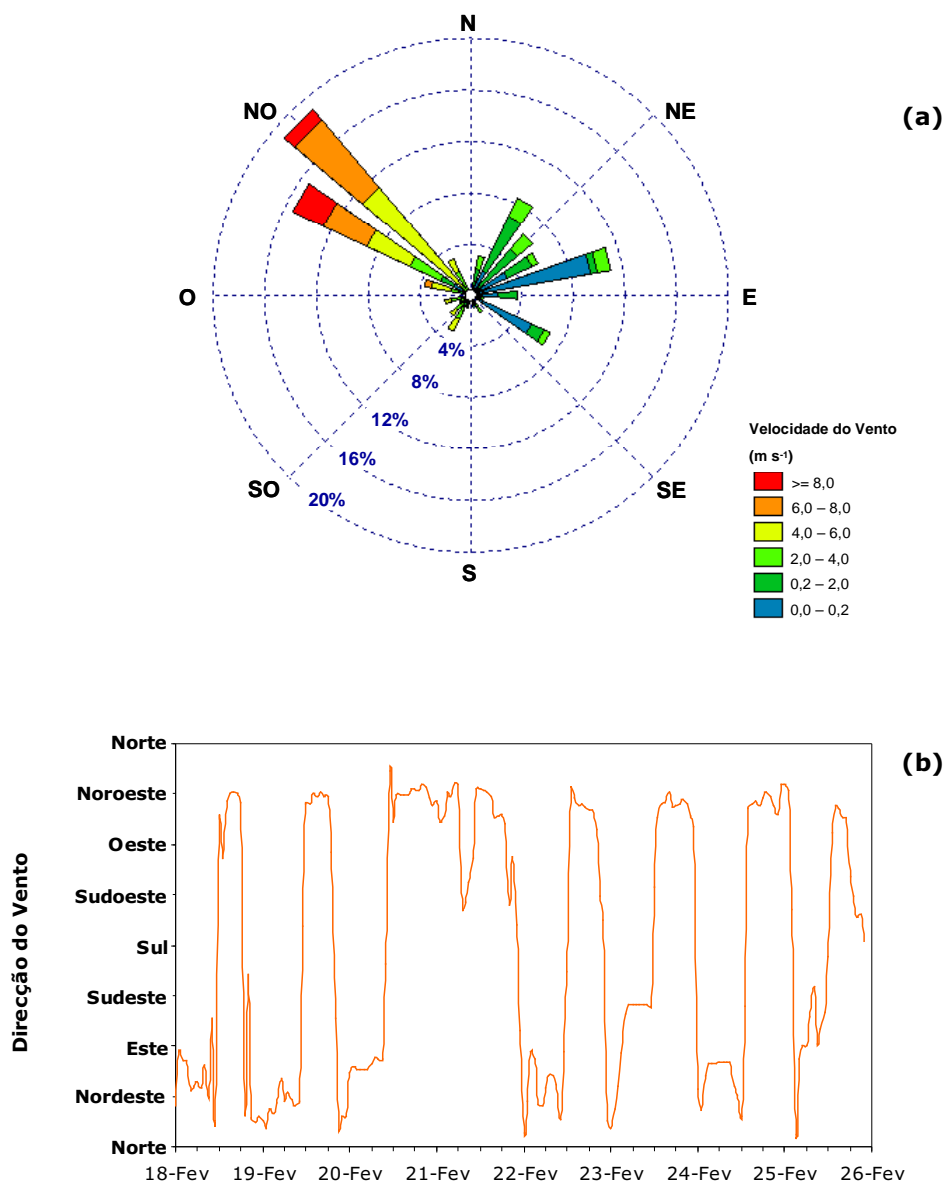


Figura 2.5 (a) Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, e (b) distribuição diária da direcção do vento registada a 10 metros de altura durante o período de amostragem em Aveiro.

Na Tabela 2.3 é apresentada uma sistematização dos parâmetros meteorológicos registados durante a campanha de amostragem em Aveiro.

Temperatura (°C) ^(a)	Precipitação Acumulada (mm H ₂ O) ^(b)	Humidade Relativa (%) ^(a)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹) ^(c)	Direcção do Vento
4,2-14,6	2,8	43-100	9,5	NO/O – Brisa marinha (dia) NE/E – Brisa terrestre (noite)

Tabela 2.3 Parâmetros meteorológicos observados durante a campanha de amostragem em Aveiro. ((a) Valor mínimo e máximo; (b) somatório de toda a campanha; (c) valor máximo).

2.3.2. Parâmetros meteorológicos registados em Moitinhos

Uma vez que a colheita de matéria particulada no ponto de amostragem de Moitinhos foi efectuada em períodos de 7 dias, abrangendo as fases diurna e nocturna, os perfis de distribuição dos parâmetros meteorológicos da temperatura do ar, humidade relativa e velocidade do vento são apresentados sob a forma de valor máximo, valor mínimo e mediana verificados em cada período de colheita. Esta forma de tratamento matemático revelou-se vantajosa para a interpretação e identificação dos períodos sazonais abrangidos durante a campanha de amostragem. Os valores de precipitação são apresentados sob a forma de precipitação acumulada em cada período de 7 dias de colheita de partículas atmosféricas.

Sendo um dos objectivos deste trabalho avaliar a forma como as diferentes condições meteorológicas condicionam as características da fracção orgânica aquosa do aerossol, o tratamento matemático efectuado irá também permitir a identificação e o agrupamento de amostras de partículas atmosféricas cuja colheita foi efectuada sob idênticas condições meteorológicas. O agrupamento de amostras é fundamental para a obtenção de quantidade de amostra suficiente para a análise qualitativa e quantitativa da fracção orgânica solúvel em água dos aerossóis atmosféricos.

As Figuras 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9 apresentam, respectivamente, os perfis de variação semanal da temperatura do ar, humidade relativa, precipitação acumulada e velocidade do vento registados durante a campanha de amostragem em Moitinhos.

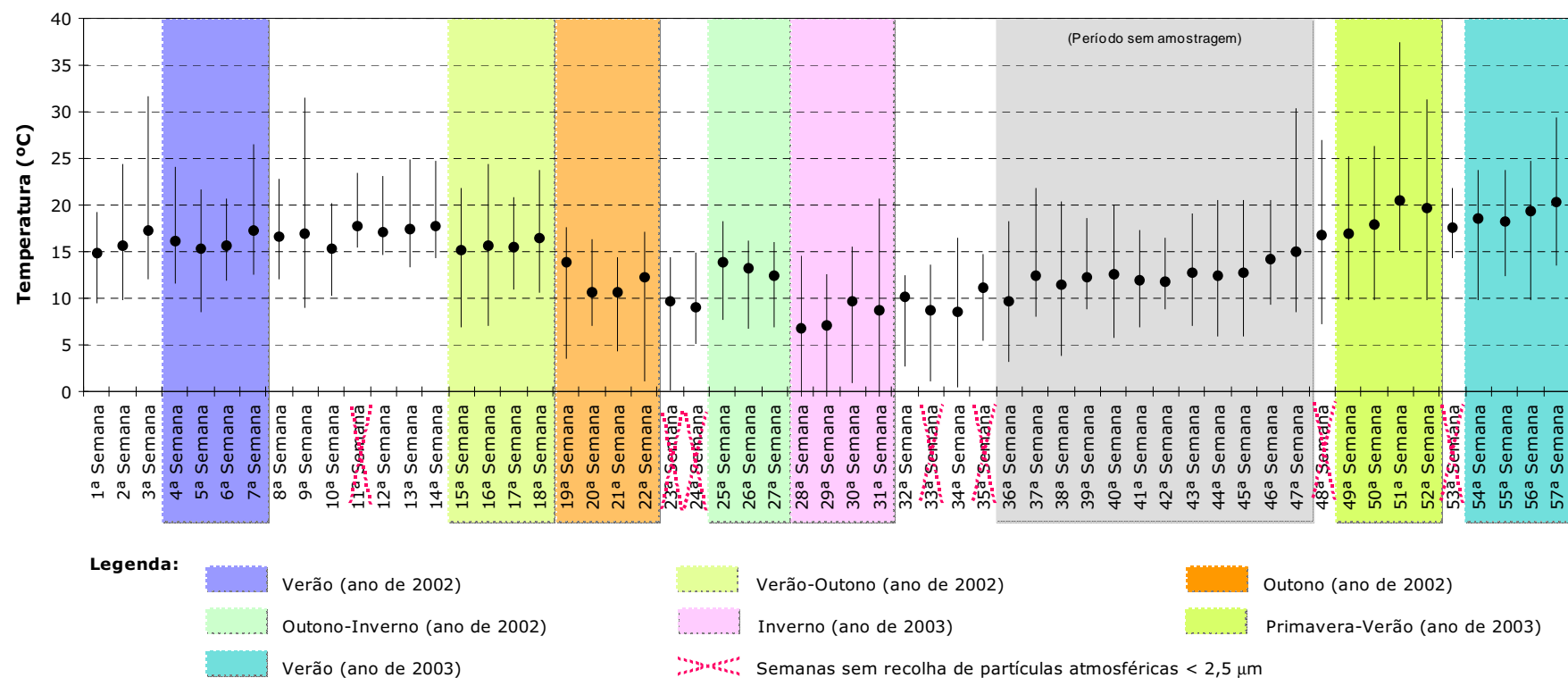


Figura 2.6 Perfil de variação semanal da mediana (•), máximo e mínimo dos valores de temperatura do ar (°C) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos. Encontram-se também assinalados, a cores diferentes, períodos de amostragem cujos valores da mediana da temperatura do ar não diferem significativamente. Estes grupos encontram-se classificados de acordo com diferentes períodos sazonais. Encontram-se também assinaladas as semanas onde não se procedeu à colheita de partículas atmosféricas com diâmetro inferior a 2,5µm.

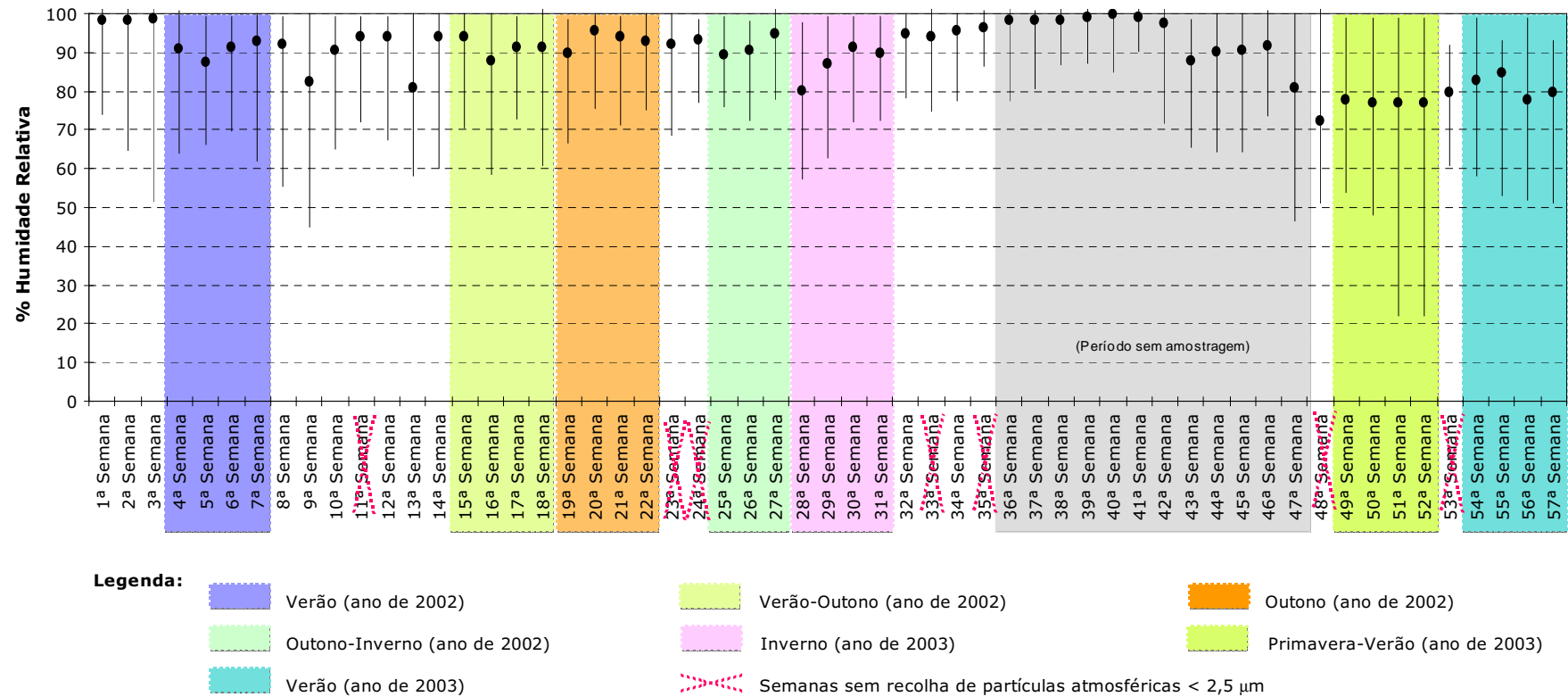


Figura 2.7 Perfil de variação semanal da mediana (•), máximo e mínimo dos valores da humidade relativa (%) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos.

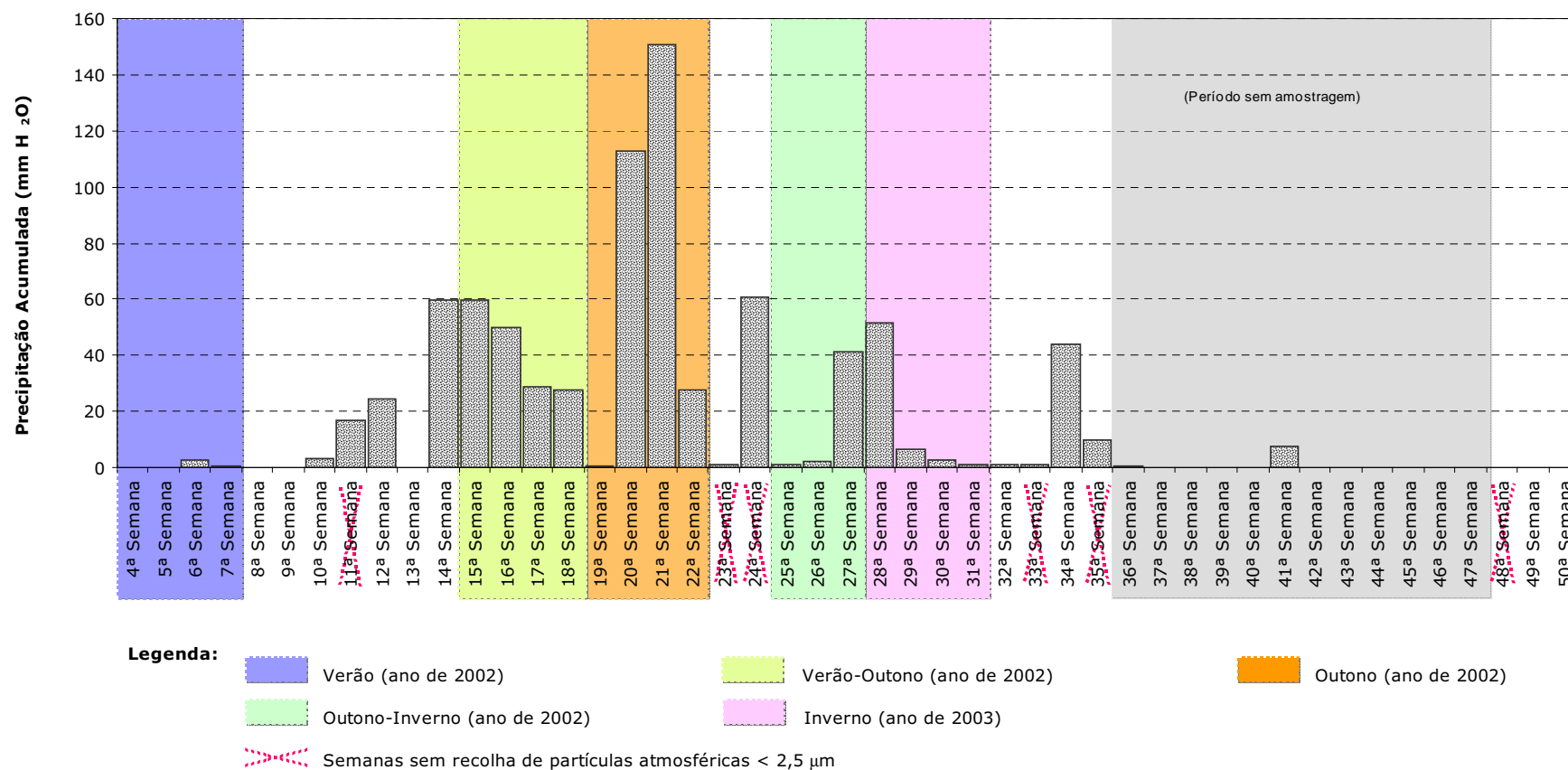


Figura 2.8 Perfil de variação semanal da precipitação acumulada (mmH₂O) em cada período de colheita de amostras durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos. Os valores de precipitação acumulada para as semanas de 1 a 3 e de 51 a 57 não estão representados em virtude de não se encontrarem disponíveis.

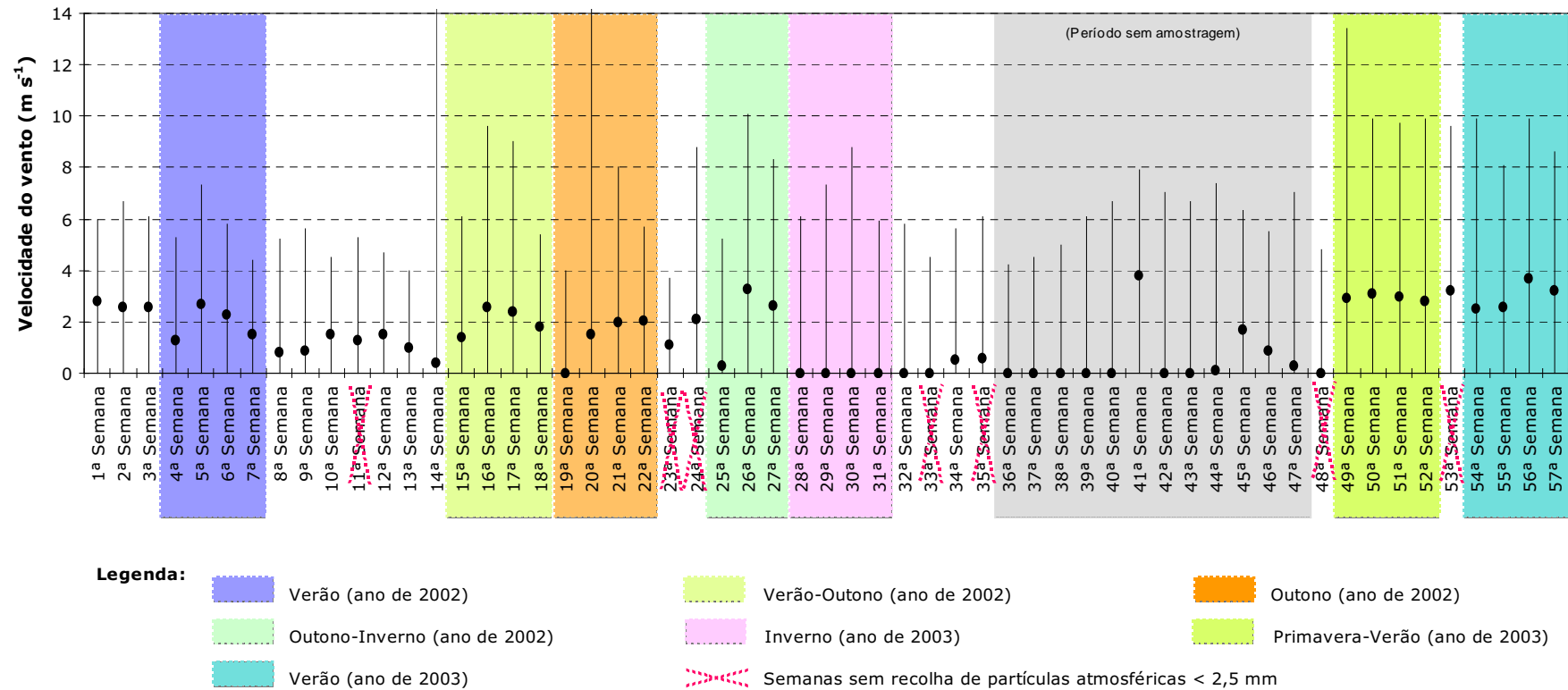


Figura 2.9 Perfil de variação semanal da mediana (●), máximo e mínimo dos valores da velocidade do vento (ms^{-1}) registados durante a campanha de amostragem efectuada em Moitinhos.

De um modo geral, verifica-se que a mediana dos valores da temperatura do ar registados durante a campanha de amostragem segue um padrão de distribuição anual, com valores na gama de 20 a 15°C durante os períodos da Primavera, Verão e início de Outono (1ª à 18ª semana - 1 de Julho a 3 de Novembro de 2002; 48ª à 57ª semana - 26 de Maio a 31 de Julho de 2003) e uma diminuição progressiva para valores na gama de 15 a 5°C durante o restante período de Outono e Inverno (19ª à 35ª semana - 4 de Novembro de 2002 a 2 de Março de 2003). Os valores máximos de temperatura só pontualmente ultrapassaram os 25°C. É o caso da 3ª, 9ª, 51ª e 52ª semanas onde se verificaram valores máximos de temperatura superiores a 30°C. Verifica-se também que os valores mínimos de temperatura se situam geralmente na gama de 5 a 10°C. No entanto, nos períodos de Outono e Inverno, a que correspondem as semanas 19ª-22ª e 28ª-31ª, verificam-se mínimos de temperatura inferiores a 5°C e 0°C, respectivamente.

Na Figura 2.10 encontra-se também representado graficamente o perfil de distribuição da temperatura do ar em algumas das semanas de amostragem características de diferentes períodos sazonais. De um modo geral, verifica-se que a temperatura do ar segue um regime de variação diário, com o aumento dos valores de temperatura ao início da manhã até, aproximadamente, às 15:00 horas, seguido de uma diminuição dos valores, coincidente com o período nocturno.

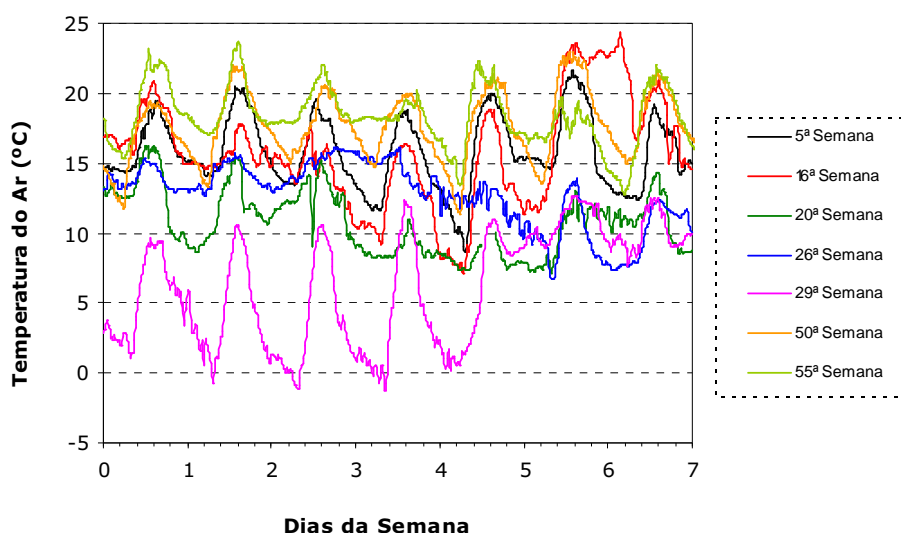


Figura 2.10 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar (°C) em algumas das semanas de amostragem.

Em relação ao padrão de distribuição anual da humidade relativa, verifica-se que as medianas dos valores se situam na sua maioria próximo dos 90%. No entanto, verificam-se excepções, como são os casos verificados na 9ª, 13ª, 28ª e da 49ª à 57ª semanas, onde a mediana da humidade relativa diminui para valores da ordem de 70 a 80%.

É de salientar também, que nos períodos em que a temperatura do ar é superior a 15°C, como é o caso dos períodos entre a 3ª e a 18ª semanas e a 49ª e 57ª semanas, se obtêm mínimos de humidade relativa da ordem de 20 a 60%. Em particular, nas 51ª e 52ª semanas, onde se obtiveram os valores de temperatura do ar mais elevados de toda a campanha de amostragem, verifica-se uma elevada amplitude dos valores da humidade relativa.

Verifica-se também que a distribuição dos valores de humidade relativa segue um padrão diário à semelhança do verificado para a temperatura do ar. Na Figura 2.11 encontra-se representada a variação dos valores de humidade relativa em algumas das semanas de amostragem. Verifica-se que os valores de humidade relativa mais baixos foram registados durante os períodos diurnos, coincidindo com os valores mais elevados da temperatura do ar.

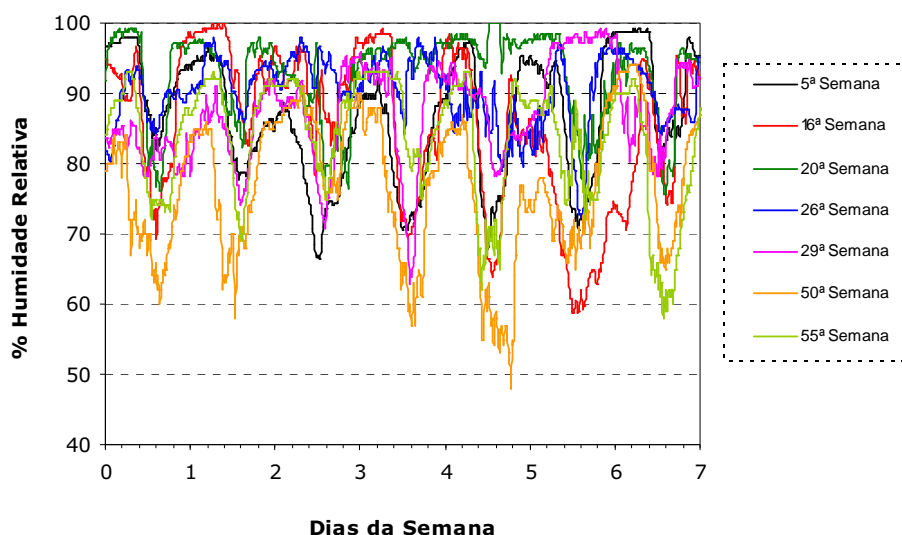


Figura 2.11 Distribuição diária dos valores da humidade relativa (%) em algumas das semanas de amostragem.

Tal como para a temperatura do ar e humidade relativa, é também possível observar um perfil de distribuição anual dos valores da precipitação acumulada (Figura 2.8), verificando-se elevados níveis de precipitação nas semanas de 14 a 21, coincidentes com o período de Outono. Em particular, as semanas 20 e 21 apresentam os níveis mais elevados de pluviosidade acumulada, tendo-se atingido valores da ordem de 113 mmH₂O e de 151 mmH₂O, respectivamente.

Verifica-se também que as semanas de 25 a 31, coincidentes com o período de Inverno em que as medianas da temperatura do ar são inferiores a 10°C, apresentam valores de precipitação acumulada muito inferiores aos verificados no Outono. É também de referir que durante o período de Verão a ocorrência de precipitação é inferior à verificada nas restantes estações do ano, resumindo-se à ocorrência de alguns episódios pontuais na 6ª e 7ª semanas.

No que diz respeito à distribuição dos valores da velocidade do vento (Figura 2.9), verifica-se na maioria das semanas de amostragem que os valores das medianas não excedem os 2 ms⁻¹. No entanto, é de salientar que nas semanas coincidentes com o período de Verão, bem como nas semanas 16, 17, 26 e 27 dos períodos de Outono e Inverno, se verificam valores das medianas da velocidade da ordem de 2 a 4 ms⁻¹. É também de referir que se observam valores de mediana iguais a zero para as semanas de 28 a 33 (Inverno), prolongando-se estas condições às semanas seguintes em que não se procedeu à colheita de matéria particulada.

É também de salientar, que os valores máximos mais elevados (> 8 ms⁻¹) da velocidade do vento foram registados nos períodos de Outono e de Inverno (14ª à 31ª semana), bem como no período de Verão de 2003 (49ª à 57ª semana).

Na Figura 2.12 encontra-se representada graficamente a distribuição dos valores da velocidade do vento em algumas semanas de amostragem, características de diferentes períodos sazonais. Também para este parâmetro meteorológico, de um modo geral, verifica-se um perfil de variação diário, em que os valores máximos são registados durante o período diurno entre as 15:00 e as 16:00 horas. Há, no entanto, a registar que do 3º ao 5º dia da 26ª semana de amostragem, os valores da velocidade do vento apresentam apenas uma pequena variação, não ocorrendo distinção entre o período diurno e o período nocturno.

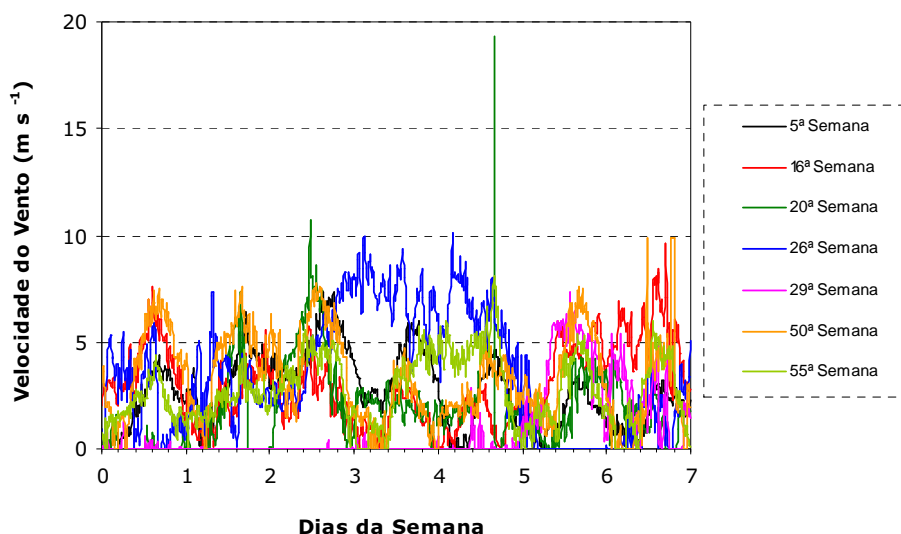


Figura 2.12 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (m s^{-1}) em algumas das semanas de amostragem.

De acordo com as Rosas dos Ventos da Figura 2.13, nas primeiras 10 semanas da campanha de amostragem e nas últimas 8 semanas, os ventos são predominantemente do quadrante Norte-Noroeste. Contudo, nas primeiras 10 semanas a velocidade do vento não excede os 6 ms^{-1} , enquanto que nas últimas 8 semanas os ventos predominantes apresentam velocidades superiores a 6 ms^{-1} . Este perfil da direcção do vento indica que durante estas semanas de amostragem, o local de amostragem de Moitinhos encontra-se sob influência da circulação de massas de ar marítimas. No entanto, nas semanas de 12 a 34, coincidentes com os períodos de Outono e Inverno, assiste-se a uma variação substancial da direcção e velocidade do vento. Verifica-se uma alternância entre ventos predominantes de Sudeste (semanas 12 a 14), o que indica que o ponto de amostragem passa a estar sob influência de massas de ar terrestres, e ventos cuja direcção varia de Norte a Sudeste (semanas de 15 a 22), o que aponta para a influência conjunta de massas de ar marítimas e terrestres. Este perfil é também observado nas semanas de 28 a 31, nas quais, e de um modo geral, se verifica a alternância entre as direcções Oeste e Este.

A análise conjunta dos parâmetros meteorológicos das Figuras 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 e 2.13 permitiu a elaboração de sete grupos de amostras, enquadrados em diferentes períodos sazonais da Primavera, Verão, Outono e Inverno, e para as quais se verificaram uma homogeneidade nas características meteorológicas. A Tabela 2.4 sistematiza os resultados desta análise.

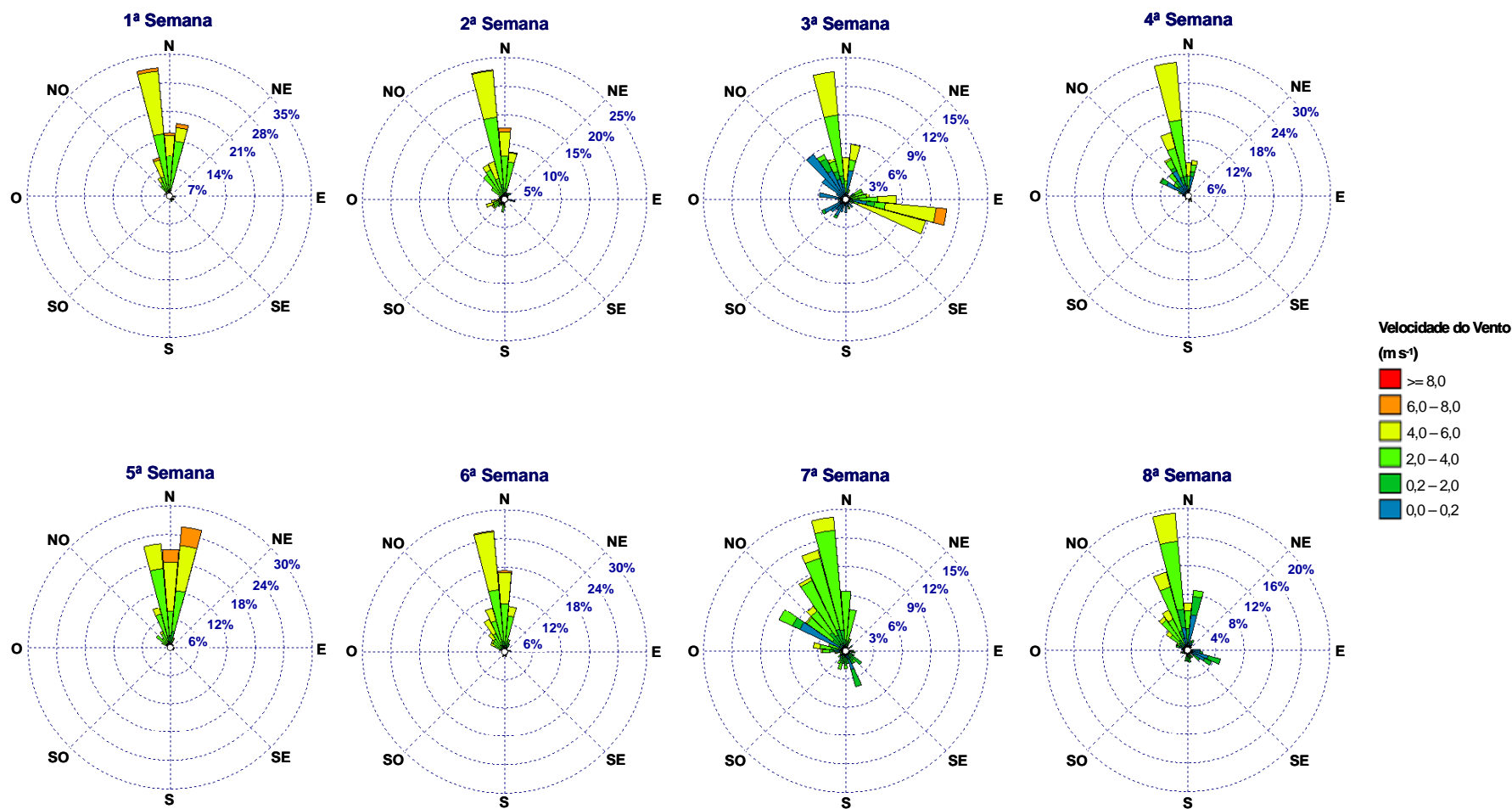


Figura 2.13 Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção. Apenas são apresentadas os diagramas correspondentes às semanas em que ocorreu colheita de partículas atmosféricas.

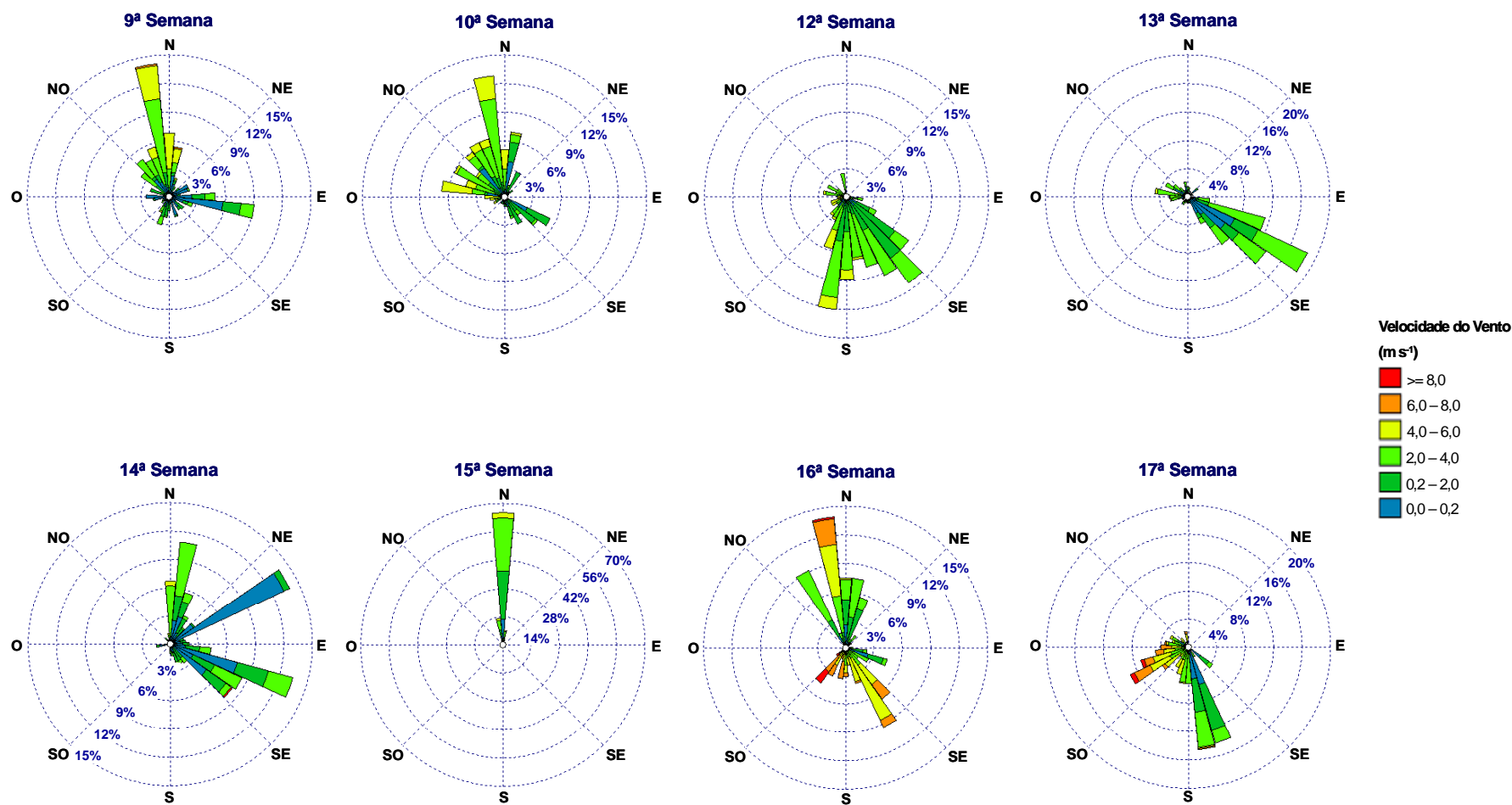


Figura 2.13 (Continuação).

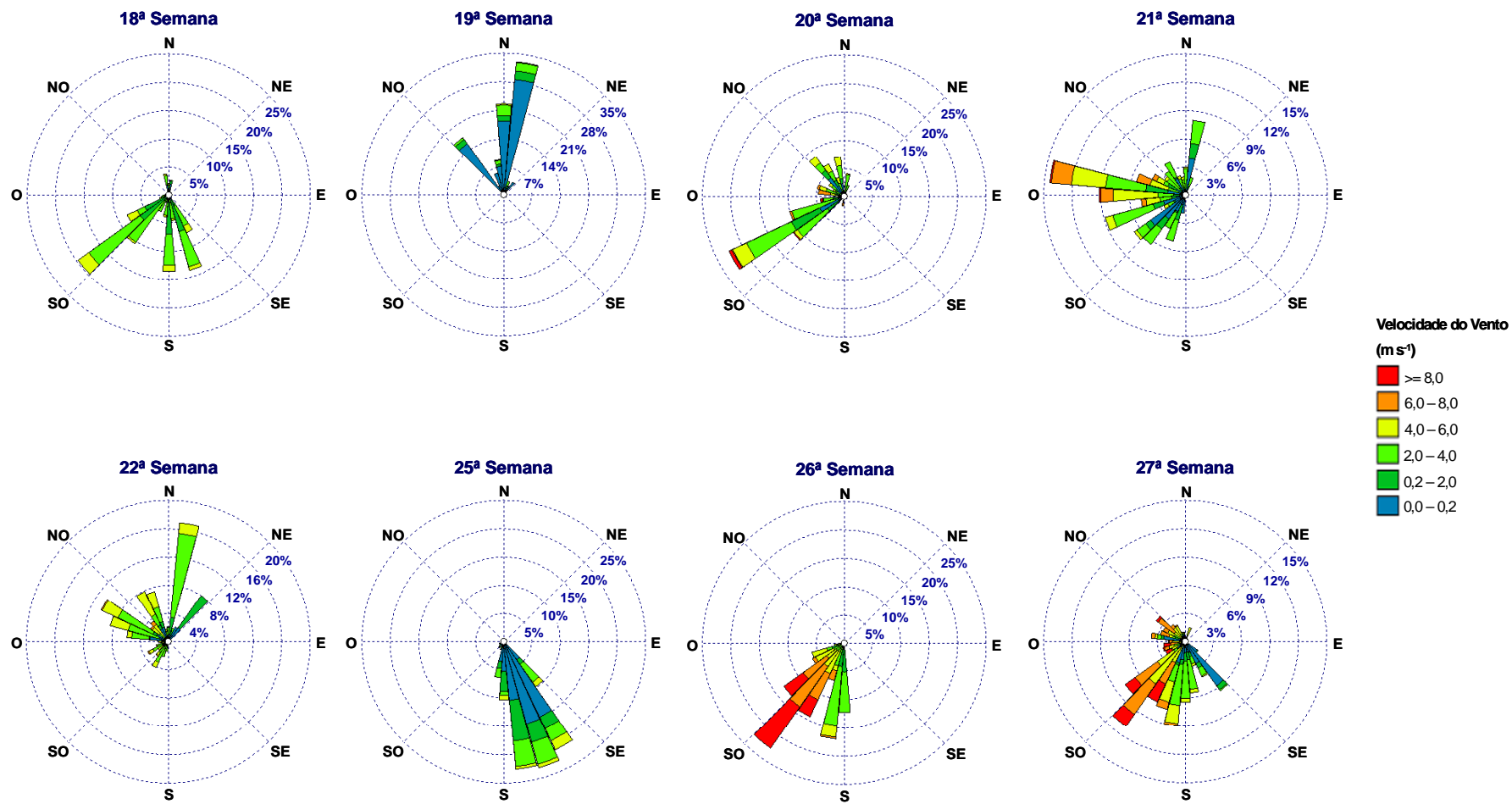


Figura 2.13 (Continuação).

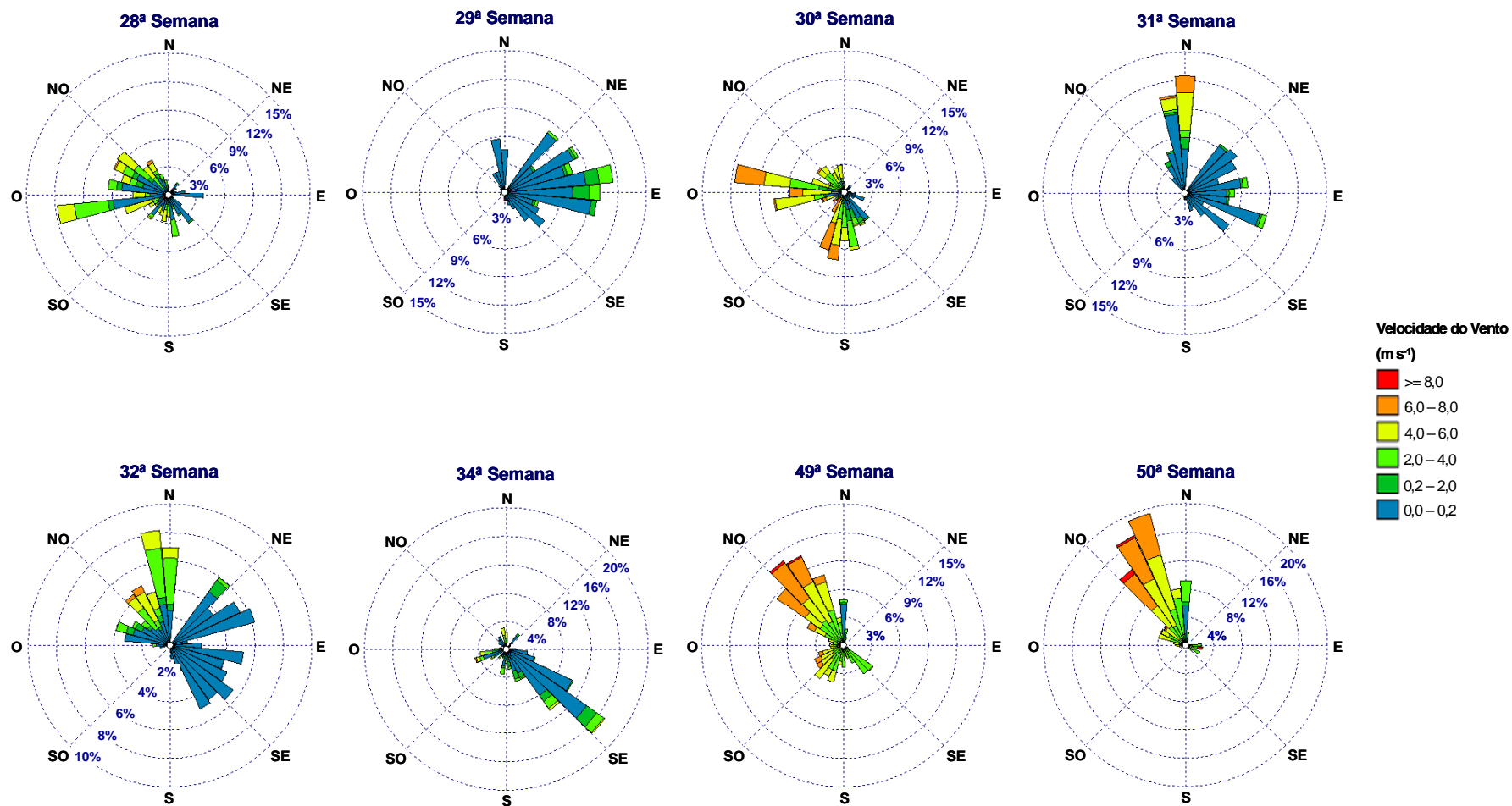


Figura 2.13 (Continuação).

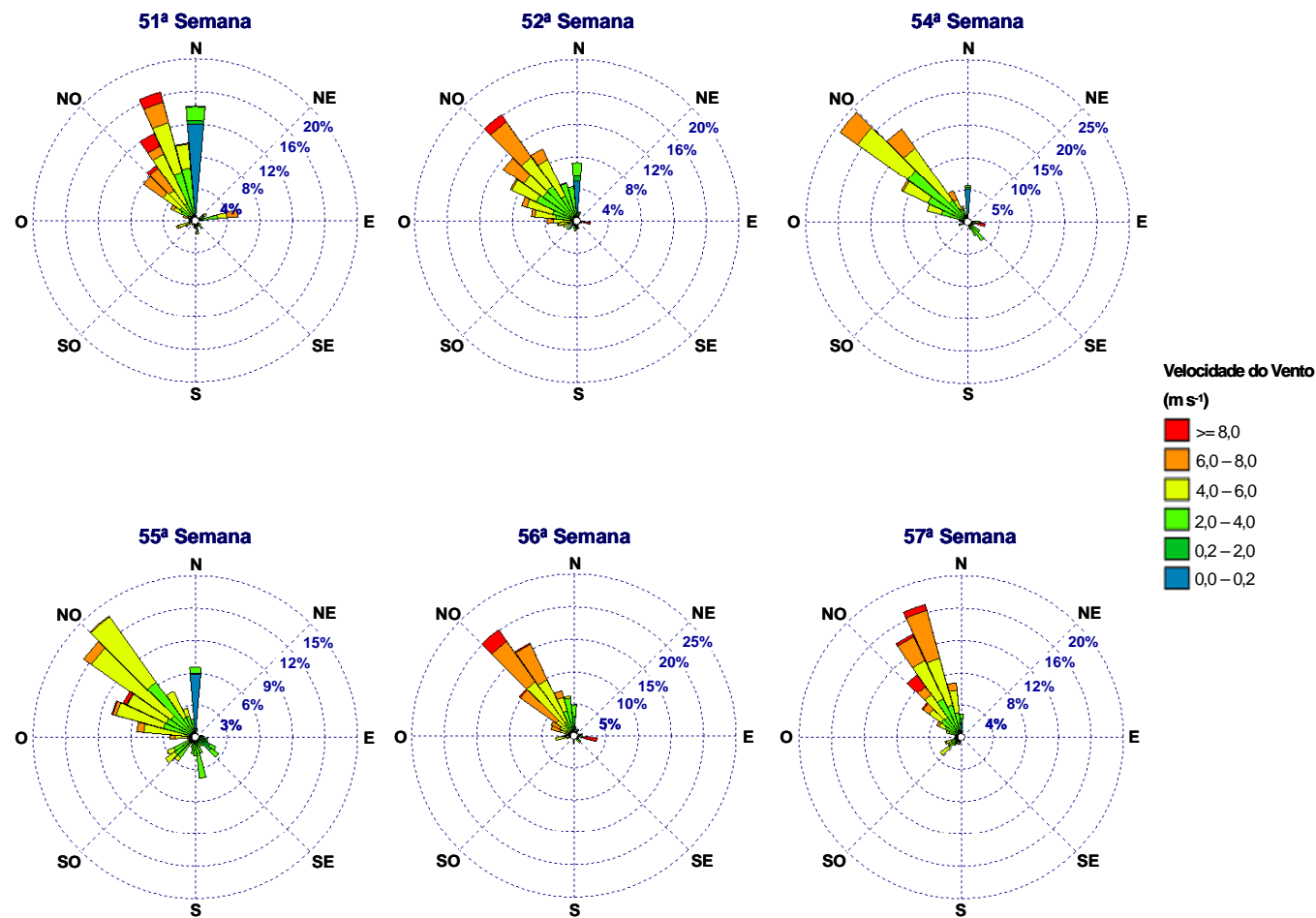


Figura 2.13 (Continuação).

Amostra	Semana	Período Sazonal	Temperatura (°C) ^(a)	Precipitação Acumulada (mm H ₂ O)	Humidade Relativa (%) ^(a)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹) ^(b)	Direcção do Vento ^(c)	Influência
V	4 ^a	Verão (2002)	16	0,2	91	5,3	N-NO	Marítima
	5 ^a		15	0,2	87	7,3	N	
	6 ^a		16	2,8	92	5,8	N-NO	
	7 ^a		17	0,8	93	4,4	N-NO	
V-O	15 ^a	Verão/Outono (2002)	15	59,0	94	6,1	N	Marítima/ Terrestre
	16 ^a		16	50,0	88	9,6	N-NO / SE-S	
	17 ^a		16	29,0	92	9,0	SO / SE-S	
	18 ^a		16	28,0	91	5,4	SO / SE-S	
O	19 ^a	Outono (2002)	14	0,4	90	4,0	N	Marítima
	20 ^a		11	112,6	96	19,3	NO-SO	
	21 ^a		11	150,6	94	8,0	O-SO	
	22 ^a		12	27,4	93	5,7	N-O	
O-I	25 ^a	Outono/Inverno (2002)	14	1,2	89	5,2	SE-E	Marítima/ Terrestre
	26 ^a		13	2,2	91	10,1	S-SO	
	27 ^a		12	41,4	95	8,3	SE-SO	
I	28 ^a	Inverno (2003)	7	51,4	80	6,1	NO-O	Terrestre
	29 ^a		7	6,4	87	7,3	NE-E	
	30 ^a		10	2,6	92	8,8	SE-O	
	31 ^a		9	1,2	90	5,9	N / NE-E	
P-V	49 ^a	Primavera/Verão (2003)	17	0,0	78	13,4	NO	Marítima
	50 ^a		18	0,0	77	9,9	N-NO	
	51 ^a		21	----	77	9,7	N-NO	
	52 ^a		20	----	77	9,9	NO	
V	54 ^a	Verão (2003)	19	----	83	9,9	NO	Marítima
	55 ^a		18	----	85	8,1	NO-O	
	56 ^a		19	----	78	9,9	NO	
	57 ^a		20	----	80	8,6	N-NO	

Tabela 2.4 Parâmetros meteorológicos observados em cada grupo de amostras de partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos. ((a) Valor da mediana; (b) valor máximo; (c) direcção do vento predominante durante o período de amostragem).

2.3.2. Parâmetros meteorológicos registados no Porto

Na Figura 2.14 apresentam-se os perfis de distribuição dos valores da temperatura do ar e da humidade relativa registados durante o período de amostragem de 11 a 19 de Novembro de 2003 na cidade do Porto.

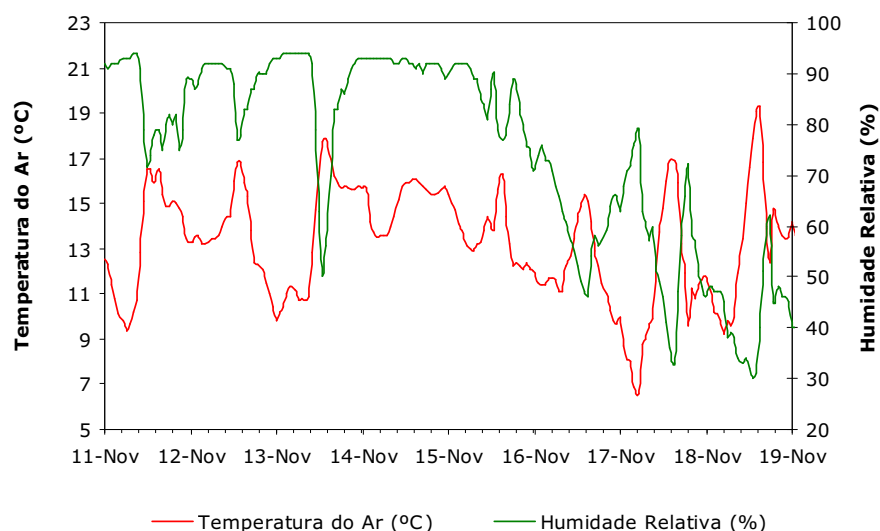


Figura 2.14 Distribuição diária dos valores da temperatura do ar (°C) e da humidade relativa (%) registados durante o período de amostragem na cidade do Porto.

À semelhança do que foi verificado para os outros locais de amostragem, de um modo geral, os valores da temperatura do ar na cidade do Porto apresentam um perfil de variação diário, com o aumento dos valores da temperatura a partir das 8:30 horas até aproximadamente 15:00 horas, atingindo-se valores máximos que variam entre os 16°C e os 22°C. Segue-se uma fase de diminuição dos valores da temperatura, coincidente com o período noturno, em que os valores mínimos registados variam entre os 6°C e os 14°C.

No que concerne a distribuição dos valores de humidade relativa, verifica-se que do dia 14 ao dia 16 de Novembro os valores da humidade relativa não variam significativamente, sendo superiores a 80%. Contudo, nos dias subsequentes é possível distinguir um perfil de variação diário à semelhança do verificado para a temperatura do ar, situando-se a amplitude dos valores na gama de 25 a 77%. Os valores de humidade relativa mais elevados foram registados durante os períodos noturnos, coincidindo com os valores mais baixos de temperatura do ar.

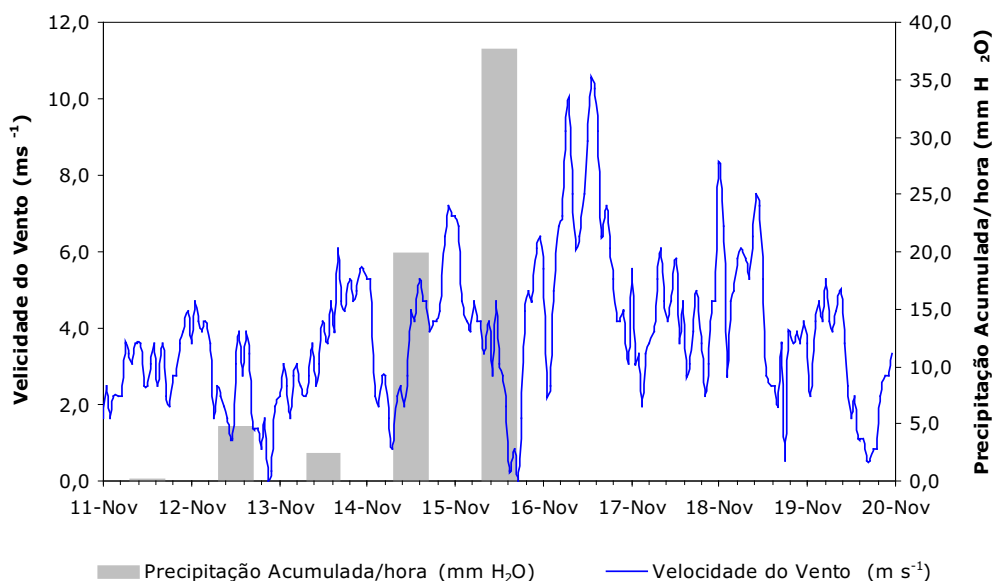


Figura 2.15 Distribuição diária dos valores da velocidade do vento (ms^{-1}) e da precipitação acumulada por hora (mmH_2O) registados durante o período de amostragem na cidade do Porto.

Na Figura 2.15 encontram-se representados os valores da velocidade do vento registados durante o período de amostragem. De um modo geral, verifica-se um aumento dos valores da velocidade do vento durante as fases diurnas, em que os valores máximos atingidos não excederam os 11 ms^{-1} . No que se refere à distribuição diária da precipitação acumulada, representada na Figura 2.15, verifica-se que os níveis mais elevados de pluviosidade acumulada ocorreram nos dias 14 e 15, tendo sido obtidos valores da ordem de $20 \text{ mmH}_2\text{O}$ e $37,6 \text{ mmH}_2\text{O}$, respectivamente.

De acordo com a Rosa dos Ventos da Figura 2.16a, durante o período de amostragem, aproximadamente 74% dos ventos apresentam velocidades da ordem de $2,0$ a $6,0 \text{ ms}^{-1}$, procedendo na sua maioria do quadrante Sul-Este. Verifica-se também que aproximadamente 17% dos ventos apresentam valores de velocidade superiores a $6,0 \text{ ms}^{-1}$, derivando predominantemente das direcções Norte-Noroeste.

A distribuição diária da direcção do vento, representada na Figura 2.16b, mostra a existência de dois períodos distintos: primeiro, até ao final do dia 15 e no qual a direcção do vento é maioritariamente do quadrante Sul-Sudeste; segundo, a partir do dia 16 e até ao final da campanha de amostragem, durante o qual a direcção do vento passa a ser essencialmente do quadrante Norte-Noroeste. Apesar do perfil de variação evidenciado pela direcção do vento, de um modo geral, pode-se considerar

que durante o período de amostragem a cidade do Porto encontra-se essencialmente sob a influência de brisa terrestre.

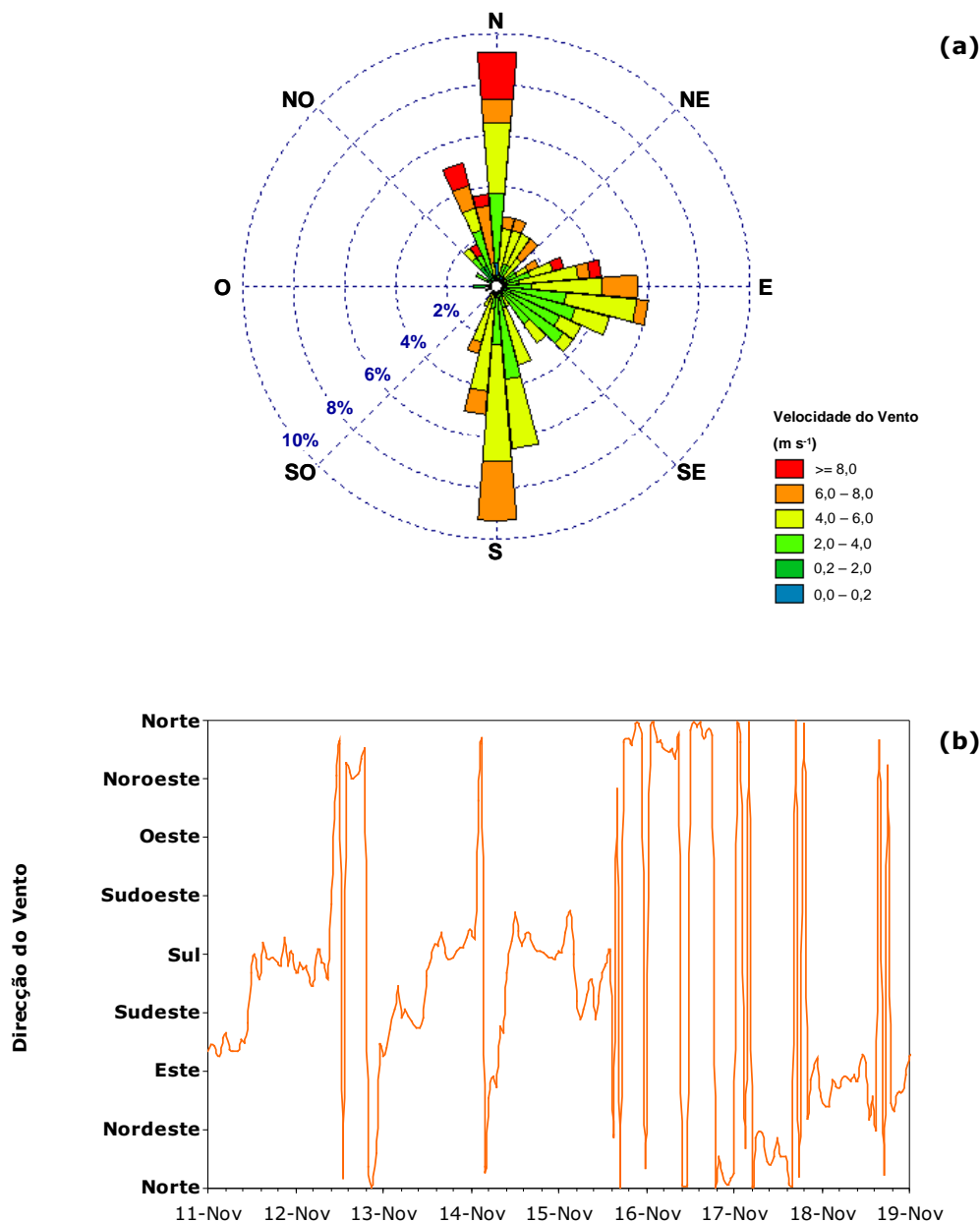


Figura 2.16 (a) Rosa dos Ventos, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, e (b) distribuição diária da direcção do vento durante a campanha de amostragem no Porto.

Na Tabela 2.5 é apresentada uma sistematização dos parâmetros meteorológicos registados durante a campanha de amostragem no Porto.

Temperatura (°C) ^(a)	Precipitação Acumulada (mm H ₂ O) ^(b)	Humidade Relativa (%) ^(a)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹) ^(c)	Direcção do Vento
6,6-20,8	64,7	30-94	10,6	N/NO; S/SE – Brisa terrestre

Tabela 2.5 Parâmetros meteorológicos observados durante a campanha de amostragem no Porto.
((a) Valor mínimo e máximo; (b) somatório de toda a campanha; (c) valor máximo).

2.4 Optimização da metodologia para extracção do COSA das partículas atmosféricas

Na Figura 2.17 encontra-se uma representação gráfica comparativa dos valores de concentração de COSA (em $\mu\text{gC cm}^{-2}$) extraído das partículas atmosféricas (ponto de amostragem de Aveiro) com as duas metodologias de extracção.

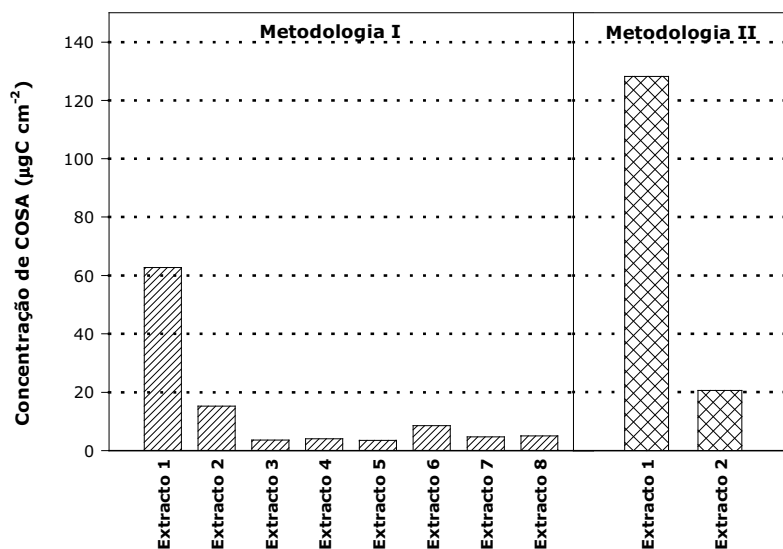


Figura 2.17 Concentração de COSA (em $\mu\text{gC cm}^{-2}$) extraído das partículas atmosféricas (ponto de amostragem de Aveiro) nos dois processos de extracção.

Por forma a comparar a eficiência de extracção de ambas as metodologias, os resultados da quantidade de CO extraído foram normalizados para o valor da área da

secção de filtro utilizado. Assim, os resultados são apresentados em termos de massa de COSA (em μgC) extraído por área de filtro (em cm^2).

O primeiro aspecto a salientar da representação gráfica da Figura 2.17 é a diferença na quantidade de CO extraído pelas duas metodologias. No cômputo global, a aplicação da metodologia I permite a remoção de $107,4 \mu\text{gC cm}^{-2}$ de CO, enquanto que com a metodologia II, a quantidade de CO removido atinge o valor de $148,8 \mu\text{gC cm}^{-2}$. Esta diferença traduz-se num aumento de cerca de 28% na quantidade de CO removido das partículas atmosféricas através da metodologia II.

Verifica-se também, que em ambas as metodologias o CO é removido em maior quantidade na primeira etapa do procedimento de extracção, ocorrendo uma diminuição substancial na quantidade de CO que é removido com a segunda etapa: diminuição de 24% e de 16% nas metodologias I e II, respectivamente.

Em particular, na metodologia I observa-se que a quantidade de CO extraído do filtro a partir da terceira réplica do procedimento é praticamente constante. Contudo, em termos percentuais, estes valores da concentração de COSA correspondem a cerca de 1-3% da concentração de carbono total (CT) das partículas atmosféricas depositadas no filtro. A Figura 2.18 apresenta as percentagens de COSA extraído em relação ao CT das partículas atmosféricas, para cada um dos extractos obtidos nas duas metodologias.

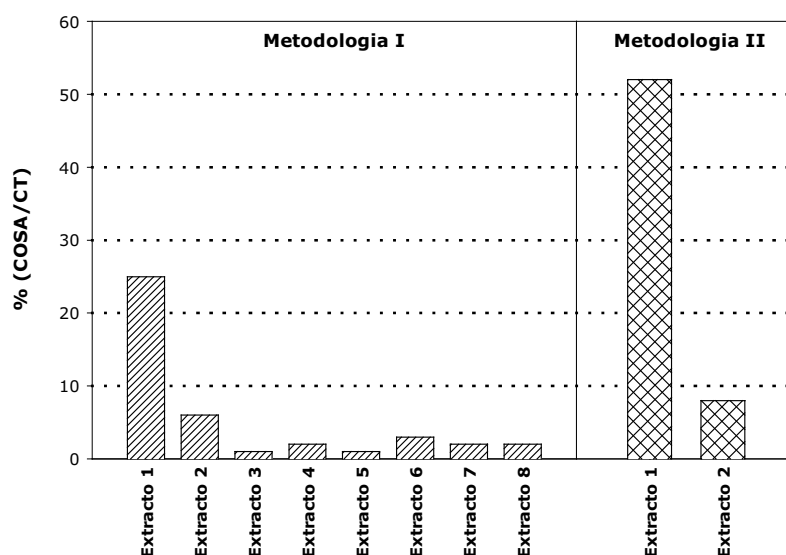


Figura 2.18 Percentagem de COSA extraído em relação à concentração de carbono total (CT) das partículas atmosféricas em cada um dos extractos obtidos nas duas metodologias.

A análise dos resultados apresentados na Figura 2.18 permite verificar que na primeira etapa da metodologia I, a percentagem de CO extraído das partículas atmosféricas é cerca de 50% inferior à obtida na primeira etapa da metodologia II. Verifica-se também que, no geral, a aplicação da metodologia II permite a remoção de cerca de 60% do CT, face aos apenas 44% obtidos com a metodologia I.

A metodologia I não só não permite uma remoção efectiva do CO das partículas depositadas no filtro, como a numerosa quantidade de extractos aquosos que são obtidos constitui uma desvantagem em futuros tratamentos analíticos. Assim, é notória a vantagem da aplicação da metodologia II para a extracção dos COSA das partículas atmosféricas. Deste modo, decidiu-se adoptar esta segunda metodologia para a extracção do COSA dos filtros das campanhas de Moitinhos e do Porto. Neste caso, os filtros foram extraídos na totalidade da sua área. No entanto, e para garantir uma extracção eficiente, introduziu-se uma etapa adicional ao procedimento experimental descrito na secção 2.2.5. Após a primeira etapa de desagregação dos filtros, adicionou-se 50 mL de água Milli-Q aos resíduos dos filtros. A mistura resultante foi colocada num banho de ultra-sons durante 15 minutos, após o que foi filtrada através de membranas de PVDF de 0,22 μm .

Balanço mássico e global de carbono dos aerossóis atmosféricos

Capítulo 3

3.1. Introdução

Tal como foi referido no princípio desta dissertação, os efeitos dos aerossóis nos diversos processos atmosféricos, e o seu impacto na saúde pública, têm sido atribuídos de um modo importante à matéria carbonosa neles contida. De facto, tem-se verificado em aerossóis atmosféricos recolhidos em diferentes locais (urbano, rural e oceânico) que o material carbonoso constitui uma fracção predominante da massa do aerossol atmosférico (Krivácsy *et al.*, 2001a; Viidanoja *et al.*, 2002). Assim, a determinação da composição deste material carbonoso, e a compreensão da sua importância na massa do aerossol, constituem parâmetros essenciais na avaliação dos efeitos climáticos dos aerossóis atmosféricos.

No terceiro capítulo desta dissertação procede-se a uma avaliação crítica das concentrações de carbono total (CT), carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e de carbono orgânico solúvel em água (COSA) nas amostras de aerossóis recolhidos nos locais de amostragem descritos no Capítulo 2. O conteúdo em CT inclui apenas os conteúdos em CO e CE. Deste modo, pretende-se clarificar a composição da matéria carbonosa de aerossóis característicos de diferentes ambientes atmosféricos, e inferir da importância das diferentes condições atmosféricas na composição do aerossol carbonoso.

Por intermédio de balanços materiais, procede-se também à avaliação da contribuição relativa das componentes orgânica e elementar na massa do aerossol das diferentes amostras recolhidas.

Os procedimentos adoptados quer para o cálculo da concentração mássica de partículas atmosféricas depositadas nos filtros, quer para a quantificação dos conteúdos de CT e de CE nas partículas atmosféricas, encontram-se descritos, respectivamente, nas secções 2.2.3 e 2.2.4 do Capítulo 2.

A concentração de COSA dos aerossóis atmosféricos foi determinada a partir dos valores do conteúdo de carbono orgânico dissolvido (COD) dos extractos aquosos

dos aerossóis. O procedimento experimental adoptado encontra-se também descrito no Capítulo 2., secção 2.2.6.

3.2. Balanço global de carbono das amostras de aerossóis atmosféricos

3.2.1. Balanço global de carbono nas amostras de Aveiro e Porto

A Tabela 3.1 sistematiza os valores das concentrações (em $\mu\text{gC m}^{-3}$) de CT, CE, CO e de COSA das partículas atmosféricas recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro e do Porto. Encontra-se também indicada a concentração mássica (em $\mu\text{g m}^{-3}$) das partículas atmosféricas em suspensão ($\text{PM}_{2,5}$, *Particulate Matter* < 2,5 μm).

Amostra	Concentração Mássica de Partículas ($\text{PM}_{2,5}$) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CT ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CO ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CE ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA ($\mu\text{gC m}^{-3}$)
AV	28,5	9,0 ($\pm 0,3$)	8,4 ($\pm 0,5$)	0,6 ($\pm 0,3$)	5,4 ($\pm 0,1$)
PO1 01	31,3	11,8 ($\pm 0,6$)	5,8 ($\pm 0,3$)	6,0 ($\pm 0,3$)	1,4 ($\pm 0,1$)
PO1 02	19,6	9,0 ($\pm 0,1$)	2,9 ($\pm 0,1$)	6,1 ($\pm 0,0$)	1,6 ($\pm 0,2$)
PO1 03	18,5	4,2 ($\pm 0,1$)	2,4 ($\pm 0,1$)	1,8 ($\pm 0,0$)	0,7 ($\pm 0,1$)
PO1 04	30,1	13,0 ($\pm 0,0$)	6,7 ($\pm 0,3$)	6,3 ($\pm 0,3$)	2,2 ($\pm 0,2$)
PO2 01	29,2	9,1 ($\pm 0,0$)	5,3 ($\pm 0,0$)	3,8 ($\pm 0,1$)	1,7 ($\pm 0,1$)
PO2 02	13,2	3,7 ($\pm 0,1$)	2,2 ($\pm 0,0$)	1,5 ($\pm 0,1$)	1,0 ($\pm 0,1$)
PO2 03	22,5	8,7 ($\pm 0,3$)	5,8 ($\pm 0,3$)	2,9 ($\pm 0,0$)	2,3 ($\pm 0,2$)

Tabela 3.1 Concentração de CT, CE, CO e de COSA das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro (AV) e no Porto (PO1 (01 a 04) e PO2 (01 a 03) referem-se às amostras recolhidas na zona urbana e de fundo de centro urbano, respectivamente). Entre parêntesis é indicado o desvio padrão associado à determinação dos valores de CT, CE, CO e COSA.

A análise do conjunto de dados da Tabela 3.1 permite verificar que, em termos de concentração mássica de partículas em suspensão, não existem diferenças significativas entre os três pontos de amostragem, tendo sido registados valores da ordem de 13 a 31 $\mu\text{g m}^{-3}$. Comparativamente a outras cidades europeias, como Paris (França) (Ruellan e Cachier, 2001) e Budapeste (Hungria) (Salma *et al.*, 2004), os valores de $\text{PM}_{2,5}$ registados na cidade do Porto situam-se na gama de valores descritos na literatura. No entanto, relativamente a cidades como Viena (Áustria) (Hitzenberger e Tohno, 2001; Van Dingenen *et al.*, 2004) e Bolonha (Itália) (Van Dingenen *et al.*, 2004), os valores de $\text{PM}_{2,5}$ registados neste trabalho são inferiores aos valores médios anuais registados naquelas cidades. Esta diferença é mais acentuada quando se procede à comparação dos valores de $\text{PM}_{2,5}$ da Tabela 3.1 com os valores registados em cidades do continente asiático, como as cidades de Hung Hom e Kwun Tong em Hong-Kong (Ho *et al.*, 2003), onde os valores de $\text{PM}_{2,5}$ se situam na gama de 34 a 64 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 34 a 117 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Na cidade chinesa de Nanjing (Wang *et al.*, 2003), os valores médios de $\text{PM}_{2,5}$ registados excedem em mais de seis vezes os valores registados na cidade Porto e nas restantes cidades europeias.

É ainda de salientar que nas amostras PO1 02, PO1 03 e PO2 02, na cidade do Porto, registaram-se os valores mais baixos de $\text{PM}_{2,5}$. A colheita da amostra PO1 02 coincidiu com um fim-de-semana (13 a 15 de Novembro), período durante o qual se verifica uma diminuição significativa do tráfego automóvel, e de outras actividades susceptíveis de contribuir como fontes antropogénicas de partículas atmosféricas. A ocorrência de precipitação (ver Figura 2.15, Capítulo 2.) durante este período de amostragem poderá também ter contribuído para a diminuição dos níveis de $\text{PM}_{2,5}$. Já para as amostras PO1 03 e PO2 02, correspondentes ao período de amostragem de 15 a 17 de Novembro (ver Figura 2.15, Capítulo 2.), a ocorrência de ventos com uma velocidade média ($4,8 \text{ ms}^{-1}$) superior à registada nos restantes dias ($3,5 \text{ ms}^{-1}$) poderá estar na base da diminuição dos valores de $\text{PM}_{2,5}$, como resultado de uma maior dispersão das partículas em suspensão.

No que diz respeito aos valores das concentrações de CT nas partículas recolhidas no Porto, registaram-se valores na ordem de 4,2-13 $\mu\text{gC m}^{-3}$ e de 3,7-9,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ para as zonas urbana e de fundo de centro urbano, respectivamente. Igualmente, o valor da concentração de CT na matéria particulada recolhida em Aveiro situa-se na gama de valores obtidos na cidade do Porto.

Note-se que os valores de CT obtidos neste trabalho para os pontos de amostragem de Aveiro e do Porto estão em concordância com os resultados descritos por Castro *et al.* (1999) para as cidades do Porto e de Coimbra (zona urbana), bem

como para a cidade inglesa de Birmingham (zona urbana, Reino Unido). Igualmente, na localidade italiana de San Pietro Capofiume (Zappoli *et al.*, 1999), caracterizada por intensas actividades industriais, de comércio e de agricultura, foram registados valores médios de CT ($8,5 \mu\text{gC m}^{-3}$) próximos dos valores obtidos para Aveiro e Porto. Contudo, os valores de CT apresentados na Tabela 3.1 são consideravelmente inferiores aos apresentados por Ruellan e Cachier (2001) para a cidade de Paris.

O terceiro ponto a salientar do conjunto de dados da Tabela 3.1, é a elevada concentração de CE presente nas amostras recolhidas na cidade do Porto, em comparação com o valor obtido para a amostra recolhida em Aveiro. Uma estimativa desta diferença, mostra que as partículas em suspensão recolhidas no Porto apresentam uma concentração de CE 3 a 11 vezes superior à concentração de CE das partículas recolhidas em Aveiro.

A concentração de CE obtida neste trabalho para a amostra de Aveiro, está de acordo com o valor médio obtido por Alves *et al.* (2002) no mesmo ponto de amostragem, em Julho de 1999. Castro *et al.* (1999) também quantificaram os níveis de CE na matéria particulada de Aveiro, permitindo verificar que o valor obtido no presente trabalho ($0,6 \mu\text{gC m}^{-3}$) situa-se no limite inferior da gama de valores obtidos pelos autores. É também de salientar, que o valor de CE obtido para Aveiro neste trabalho, é comparável aos níveis de CE encontrados em aerossóis característicos de zonas rurais da Europa central (Zappoli *et al.*, 1999) e de zonas semi-rurais, sob influência de fontes antropogénicas e biogénicas, dos Estados Unidos da América (Edney *et al.*, 2003).

No que se refere às concentrações de CE nos pontos de amostragem no Porto, verifica-se uma concordância com os valores referidos por Castro *et al.* (1999), também para a cidade do Porto. Comparativamente com outras áreas urbanas, os níveis de CE obtidos em PO1 e PO2 situam-se na gama dos valores obtidos, por exemplo, em Budapeste (Hungria) (Salma *et al.*, 2004) e em algumas cidades asiáticas (Ho *et al.*, 2003 e referências incluídas). Em comparação com a cidade de Helsínquia (Finlândia) (Viidanoja *et al.*, 2002), os valores obtidos no Porto são inferiores à média anual obtida para aquela cidade ($1,2 \mu\text{gC m}^{-3}$).

Na cidade de Viena (Áustria) e durante o mês de Novembro, Hitzemberger e Tohno (2001) registaram valores de CE superiores aos registados no presente trabalho. Contudo, para a cidade de Uji (Japão), e no mesmo espaço temporal, os mesmos autores registaram valores de CE na gama dos valores obtidos na cidade do Porto. Já a cidade de Paris (Ruellan e Cachier, 2001) apresenta valores médios ($13,6 \mu\text{gC m}^{-3}$) superiores aos obtidos na cidade do Porto. No entanto, neste estudo os

autores aplicaram uma metodologia analítica diferente do método termo-óptico aplicado neste trabalho para a determinação de CE e CO nas amostras de aerossóis. Assim, a comparação dos resultados descritos pelos autores com os resultados obtidos neste trabalho deve ser efectuada com especial cuidado.

A Figura 3.1 mostra que as diferentes concentrações de CE e de CO obtidas nas amostras de aerossóis recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro e do Porto, reflectem-se em diferentes estimativas para o balanço global de carbono nos aerossóis. É notória a diferente distribuição das fracções de CO e de CE na matéria carbonosa total das amostras recolhidas em Aveiro e no Porto. Nas partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, o CO constitui a fracção maioritária, representando cerca de 93% do CT, enquanto que apenas 7% do CT é composto por CE. Já nas amostras recolhidas na cidade do Porto, e em particular para a zona de fundo de centro urbano, a fracção de CE constitui entre 33 a 42% da matéria carbonosa total, sendo os restantes 58 a 67% constituídos por CO. No que se refere à zona urbana, as fracções de CO e de CE representam, respectivamente, 32-58% e 42-68% do CT presente na matéria particulada.

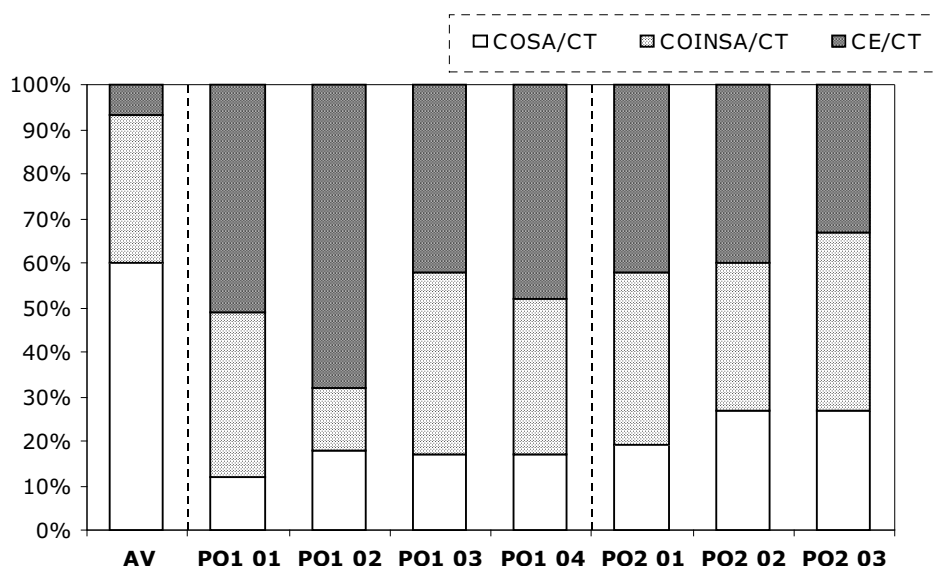


Figura 3.1 Distribuição das fracções de COSA, COINSA e CE na matéria carbonosa total das partículas em suspensão recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro (AV) e da cidade do Porto (PO1 e PO2). (COINSA: carbono orgânico insolúvel em água, calculado por $COINSA = CO - COSA$).

A presença maioritária de CE na matéria particulada recolhida nos pontos de amostragem do Porto, sugere a contribuição de fontes antropogénicas primárias, nomeadamente do tráfego automóvel, para a elevada concentração de CE na cidade do Porto. De acordo com a literatura (Castro *et al.*, 1999; Viidanoja *et al.*, 2002; Ho *et al.*, 2003), o CE presente nas partículas atmosféricas é um excelente indicador da existência de fontes antropogénicas primárias. O CE tem uma origem essencialmente primária, sendo emitido directamente para a atmosfera como resultado da queima incompleta de combustíveis fósseis, mas também de biomassa.

Comparativamente ao ponto de amostragem de Aveiro, os pontos PO1 e PO2 estão mais próximos de vias com intenso tráfego automóvel, o que acentua o impacto dos aerossóis recentemente emitidos, e/ou resuspensos das vias rodoviárias, na diminuição dos valores da razão CO/CT. Simultaneamente, a diferente topografia urbana onde estão inseridos os pontos de amostragem de Aveiro e do Porto, poderá ter algum impacto nos níveis de CE e de CO da matéria particulada. De acordo com Vardoulakis *et al.* (2003), os grandes aglomerados habitacionais funcionam como barreiras à dispersão de aerossóis recentemente emitidos, contribuindo para a presença de elevadas concentrações de poluentes em ambientes tipicamente urbanos.

No que se refere apenas à cidade do Porto, é de salientar que não se verificam diferenças significativas entre os valores da razão CO/CT obtidos na zona urbana e os valores obtidos na zona de fundo de centro urbano. Ainda para o ponto de amostragem PO1, é de referir que o valor mais baixo da razão CO/CT verificou-se para a amostra PO1 02. Esta amostra foi recolhida durante o fim-de-semana, período durante o qual se verifica uma diminuição do tráfego automóvel, mas também onde ocorreu elevada precipitação (ver Figura 2.16, Capítulo 2).

A análise da Figura 3.1 permite também verificar que, para a cidade de Aveiro aproximadamente 60% do CT (correspondente a 64% do CO) presente nas partículas atmosféricas é solúvel em água. No caso das amostras recolhidas na cidade do Porto, e em comparação com os resultados obtidos em Aveiro, observa-se a uma diminuição considerável dos valores da razão COSA/CT. De um modo geral, o COSA constitui cerca de 12-18% (24-55% do CO) e 19-27% (33-45% do CO) do CT total nos pontos PO1 e PO2, respectivamente.

Comparativamente a outros ambientes urbanos, os valores da razão COSA/CT obtidos para a cidade do Porto situam-se no limite inferior da gama dos valores

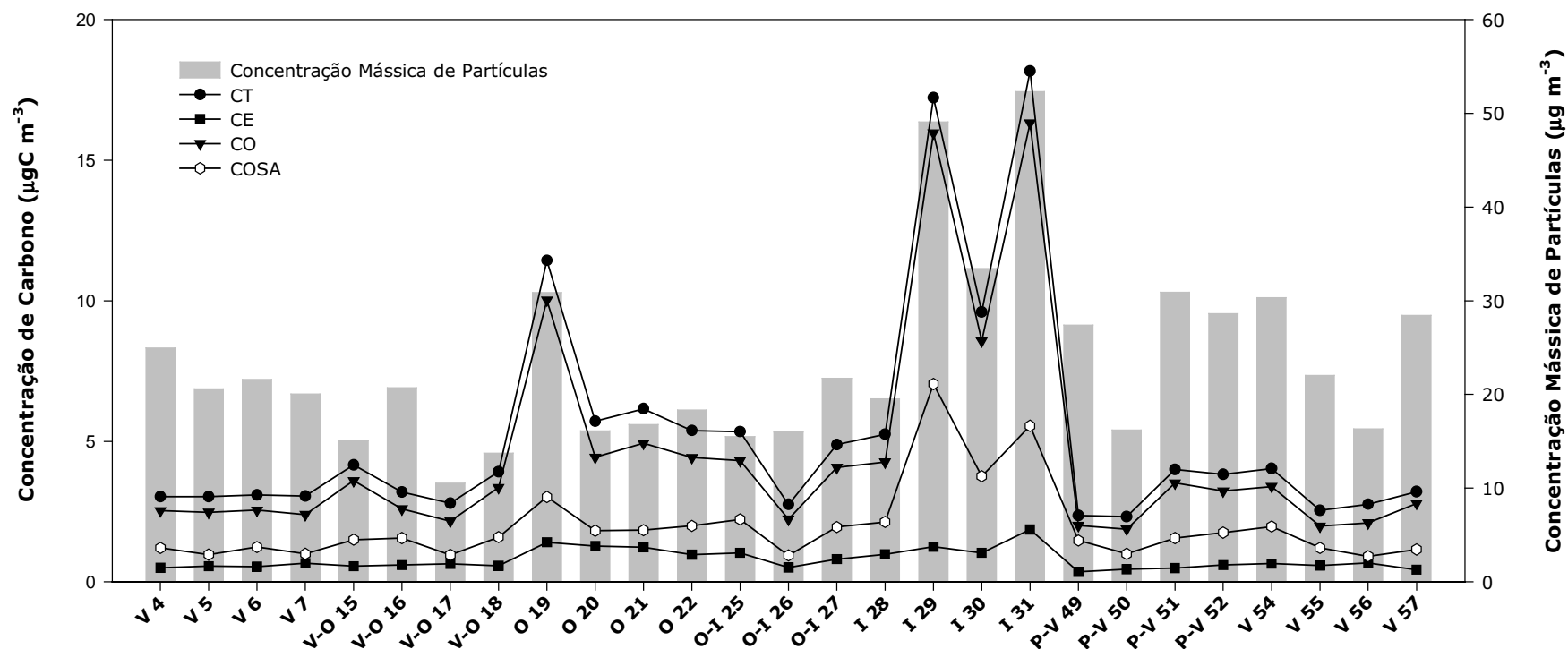
descritos na literatura. Na cidade chinesa de Nanjing, Yang *et al.* (2005) obtiveram valores da razão COSA/CT na gama de 17-44%, enquanto que na cidade de Tóquio (Japão), Sempéré e Kawamura (1994) verificaram que 28-55% da matéria carbonosa é solúvel em água. Em Paris, Ruellen e Cachier (2001) concluíram que apenas 9% do CT é solúvel em água.

3.2.2. Balanço global de carbono nas amostras de Moitinhos

A análise dos parâmetros meteorológicos registados durante um ano no ponto de amostragem de Moitinhos, permitiu a elaboração de 7 grupos de amostras, enquadrados em diferentes períodos sazonais, e para as quais se verificaram uma homogeneidade nas características meteorológicas. Em cada uma das amostras de aerossóis foram determinadas as concentrações (em $\mu\text{gC m}^{-3}$) de CT, CE, CO e de COSA, bem como a concentração mássica (em $\mu\text{g m}^{-3}$) das partículas atmosféricas em suspensão. Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente na Figura 3.2.

A mediana dos valores do desvio padrão relativo associado à quantificação das concentrações de CT e de CO nas diversas amostras é da ordem de 6%, sendo que o valor máximo obtido para algumas amostras foi de 18%. Na quantificação das concentrações de CE verificou-se uma maior variabilidade nos resultados obtidos, o que se traduz no valor de 22% para a mediana dos valores do desvio padrão relativo. Para esta variabilidade contribui não só os baixos valores de CE presentes nas amostras, mas também a problemática da separação entre a fracção de CE e a fracção de CO que é pirolisado no decorrer da análise termo-óptica, e que é passível de ser contabilizado como CE. No que diz respeito aos valores do desvio padrão relativo associado à quantificação da fracção de COSA, estes nunca excederam os 9%.

A análise do conjunto de dados apresentado na Figura 3.2 permite verificar que durante o período de amostragem os valores de $\text{PM}_{2,5}$ variam na gama de 10,5 a 52,3 $\mu\text{g m}^{-3}$, com os valores mais elevados a serem registados para a amostra de Outono O19 e para as amostras de Inverno I29, I30 e I31. As elevadas concentrações de partículas em suspensão nas amostras de Inverno, coincidem com um período de baixas temperaturas do ar, em alguns casos temperaturas inferiores a 0°C.



Legenda: V 4 a V 7 = Verão (2002) (4ª à 7ª Semana); V-O 15 a V-O 18 = Verão-Outono (2002) (15ª à 18ª Semana);
 O 19 a O 22 = Outono (2002) (19ª à 22ª Semana); O-I 25 a O-I 27 = Outono-Inverno (2002) (25ª à 27ª Semana);
 I 28 a I 31 = Inverno (2003) (28ª à 31ª Semana); P-V 49 a P-V 52 = Primavera-Verão (2003) (49ª à 52ª Semana);
 V 54 a V 57 = Verão (2003) (54ª à 57ª Semana)

Figura 3.2 Concentração (em $\mu\text{gC m}^{-3}$) de CT, CE, CO e de COSA nas partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos em diferentes períodos sazonais. Encontram-se também representados graficamente os valores de concentração mássica (em $\mu\text{g m}^{-3}$) das partículas atmosféricas depositadas nos filtros.

Nesta conjuntura, e em particular nesta zona de amostragem, torna-se prática comum a população recorrer a processos de queima de madeira em lareiras para o aquecimento das suas habitações. De acordo com a literatura (Rogge *et al.*, 1998; Simoneit *et al.*, 1999; Graham *et al.*, 2002; Abas *et al.*, 2004), os processos de combustão de biomassa constituem uma fonte importante de matéria particulada na atmosfera. Simultaneamente, a ocorrência de condições atmosféricas estáveis, traduzida por ventos calmos (velocidade $< 2 \text{ ms}^{-1}$, ver Figura 2.14, Capítulo 2), valores da mediana das temperaturas inferiores a 10°C e reduzida precipitação, poderão contribuir, em conjunto com os processos de queima da madeira, para o aumento dos valores de $\text{PM}_{2,5}$ nas amostras de Inverno I29, I30 e I31.

A Figura 3.2 mostra que durante os períodos de Inverno, Outono e de Outono/Inverno, os valores das concentrações de CT apresentam uma maior variabilidade do que durante os períodos da Primavera/Verão, Verão e Verão/Outono. No entanto, é possível distinguir um perfil de variação sazonal dos níveis de CT, com os valores mais elevados ($2,7$ a $18,9 \mu\text{gC m}^{-3}$) a serem registados nos períodos de Inverno, Outono e de Outono/Inverno, e as concentrações mais baixas ($2,3$ a $4,4 \mu\text{gC m}^{-3}$) a serem registadas nas épocas da Primavera/Verão, Verão e Verão/Outono.

A Tabela 3.2 sistematiza os valores médios, com o respectivo desvio padrão, das concentrações de CT, CO, CE e COSA em cada um dos grupos de amostras representativos de diferentes períodos sazonais.

A diminuição das concentrações de CT nos períodos da Primavera/Verão, Verão e Verão/Outono, ocorre nos períodos onde as temperaturas do ar são mais elevadas, havendo, por isso, uma maior propensão para que os compostos semi-voláteis existentes na atmosfera se mantenham preferencialmente na fase gasosa. No entanto, com a diminuição dos valores da temperatura do ar no período entre o Outono e o Inverno, o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase particulada destes compostos desloca-se no sentido da fase particulada, contribuindo para o aumento da matéria carbonosa nos aerossóis. Simultaneamente, e já anteriormente referido, o aumento de processos de queima de madeira para aquecimento das habitações em períodos de baixas temperaturas, constitui a uma fonte importante de matéria carbonosa nos aerossóis. É ainda de salientar, que no período de Inverno a zona de amostragem encontra-se sob influência de massas de ar continentais (ver Tabela 2.4, Capítulo 2) que transportam matéria particulada resultante de emissões antropogénicas de outras regiões, podendo este evento também contribuir para o aumento da matéria carbonosa total dos aerossóis.

Amostra	Período Sazonal	Influência	CT ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CO ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CE ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA ($\mu\text{gC m}^{-3}$)
V4 a V7	Verão (2002)	Marítima	3,2 ($\pm 0,5$)	2,7 ($\pm 0,1$)	0,4 ($\pm 0,1$)	1,1 ($\pm 0,1$)
V-O15 a V-O18	Verão/Outono (2002)	Marítima/ Terrestre	3,7 ($\pm 0,7$)	3,1 ($\pm 0,7$)	0,6 ($\pm 0,1$)	1,4 ($\pm 0,3$)
O19 a O22	Outono (2002)	Marítima	7,4 ($\pm 3,2$)	6,1 ($\pm 3,0$)	1,3 ($\pm 0,2$)	2,2 ($\pm 0,6$)
O-I25 a O-I27	Outono/Inverno (2002)	Marítima/ Terrestre	4,4 ($\pm 1,5$)	3,6 ($\pm 1,2$)	0,8 ($\pm 0,3$)	1,7 ($\pm 0,7$)
I28 a I31	Inverno (2003)	Terrestre	12,8 ($\pm 6,3$)	11,6 ($\pm 5,9$)	1,3 ($\pm 0,4$)	4,6 ($\pm 2,1$)
P-V49 a P-V52	Primavera/Verão (2003)	Marítima	3,1 ($\pm 0,9$)	2,7 ($\pm 0,8$)	0,5 ($\pm 0,1$)	1,4 ($\pm 0,3$)
V54 a V57	Verão (2003)	Marítima	3,1 ($\pm 0,7$)	2,6 ($\pm 0,7$)	0,6 ($\pm 0,1$)	1,3 ($\pm 0,5$)

Tabela 3.2 Valores médios das concentrações de CT, CE, CO e de COSA nas amostras de aerossóis nos diferentes períodos sazonais. Entre parêntesis é indicado o desvio padrão associado à média dos valores.

No que diz respeito às concentrações de CO ($1,9$ a $17 \mu\text{gC m}^{-3}$), CE ($0,4$ a $1,9 \mu\text{gC m}^{-3}$) e de COSA ($0,9$ a $7,0 \mu\text{gC m}^{-3}$), estas seguem o mesmo perfil de variação sazonal evidenciado pelos níveis de CT, com os níveis mais elevados a ocorrerem nos períodos de Outono, Outono/Inverno e de Inverno, e os níveis mais baixos a serem registados nos períodos de Verão, Primavera/Verão e Verão/Outono. No período de Outono/Inverno ocorre uma diminuição dos níveis médios de CT, CO, CE e COSA, sendo esta diminuição o reflexo das baixas concentrações de matéria carbonosa na amostra O-I26. É de salientar, que Decesari *et al.* (2001), em San Pietro Capofiume (Itália), e Kiss *et al.* (2002), em K-pusztá (Hungria), também observaram um perfil de variação sazonal das concentrações das fracções de carbono semelhante ao verificado em Moitinhos.

A Tabela 3.3 apresenta uma compilação de valores médios de concentrações atmosféricas de CT, CO, CE e de COSA em diversos ambientes rurais.

Local	Período	CT ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CO ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	CE ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	Referência
K-pusztá (Hungria)	Jun-Ago 96	5,5	5,0	0,6	2,4	Zappoli <i>et al.</i> (1999)
San Pietro Capofiume (Itália)	Set-Out 96	8,5	6,2	1,0	4,0	
K-pusztá (Hungria)	Jul-Ago 98	8,3	7,6	0,75	----	Krivácsy <i>et al.</i> (2001a)
San Pietro Capofiume (Itália)	Jan-Fev 98	17,0	16,0	1,0	7,1	Decesari <i>et al.</i> (2001)
	Mar-Abr 98	4,9	4,6	0,4	2,3	
	Mai-Jun 98	3,2	2,9	0,3	1,4	
	Jul-Ago 98	8,2	7,5	0,7	3,4	
	Set-Out 98	14,8	14,5	0,4	5,7	
	Nov-Dez 98	6,6	6,2	0,4	2,4	
Carolina do Norte (EUA)	Jul-Set 00	5,3	4,0	0,44	----	Edney <i>et al.</i> (2003)
Nanyuki (Quênia)	Mai-Jun 99	14,0	13,0	0,72 *	----	Gatari e Boman (2003)
Meru (Quênia)	Mai-Jun 99	7,0	6,0	1,4 *	----	
Areão (Portugal)	Mar 98	9,9	8,7	1,2	4,4	Carvalho (2003)
	Jun 98	2,1	1,8	0,25	0,54	
	Set 99	3,1	2,5	0,57	1,1	
Giesta (Portugal)	Jul-Ago 97	----	15,0	3,2	----	
Monagrega (Espanha)	Jun 99-Mai 00	----	2,7	0,46	----	
Melpitz (Alemanha)	Abr-Mai 01	----	4,2	1,6	0,5 – 3,7 **	
Hyytiälä (Finlândia)	Ago 01	----	2,1	0,48	0,2 – 0,8 **	Carvalho <i>et al.</i> (2003)

Tabela 3.3 Concentrações médias de CT, CE, CO e de COSA em diversos ambientes rurais.
(* Medido como CN por um método óptico; ** valor mínimo e máximo).

As fracções de material carbonoso obtidas neste trabalho, em Moitinhos, são comparáveis às observadas por Carvalho (2003) na localidade portuguesa do Areão (Tabela 3.3). Contudo, no caso de Giesta, geograficamente também localizada no distrito de Aveiro, o mesmo autor observou concentrações médias de CT, CO e de CE superiores às aqui referidas para Moitinhos.

Em ambientes rurais localizados em outras regiões europeias, verifica-se, por exemplo, que em Monagrega (Espanha), San Pietro Capofiume (Itália) e K-pusztá (Hungria), os níveis de material carbonoso são da mesma ordem de grandeza dos obtidos em Moitinhos. Já em Melpitz (Alemanha), e para o período sazonal da Primavera/Verão, os níveis de CE e de CO obtidos neste trabalho são inferiores aos valores médios obtidos naquela região alemã. Contudo, a concentração média de COSA registada em Moitinhos, enquadra-se na gama de valores obtidos em Melpitz.

De modo análogo, também os valores médios das fracções de CT, CO e de CE registados na localidade finlandesa de Hyytiälä, são da mesma ordem de grandeza das concentrações médias observadas em Moitinhos para os períodos de Verão de 2002 e Verão de 2003. No entanto, a gama de valores de COSA obtida em Moitinhos é superior à registada em Hyytiälä.

Em relação às zonas rurais de Nanyuki e Meru (Quénia), a amostragem nestes locais foi efectuada num período em que a temperatura média do ar situa-se nos 17°C. Em comparação com os resultados obtidos em Moitinhos nos períodos de Verão e de Primavera/Verão, verifica-se que os níveis de CT, CO e de CE são inferiores aos valores médios observados naquelas duas regiões quenianas.

Em termos de balanço global de carbono, cuja representação gráfica se encontra esquematizada na Figura 3.3, não se verificam diferenças significativas entre os diferentes períodos sazonais. De facto, a componente orgânica constitui a fracção maioritária do CT presente na matéria particulada, representando, em média, cerca de 84% ($\pm 4\%$) do CT, enquanto que a fracção de CE contribui em cerca de 16% ($\pm 4\%$) para o CT presente nas partículas atmosféricas.

À semelhança dos resultados obtidos para as razões CO/CT e CE/CT, também os valores da razão COSA/CT apresentam um perfil de variação independente das diferentes condições meteorológicas, tendo-se obtido um valor médio de 38% ($\pm 8\%$) (correspondente a 46(± 9)% do CO). Neste balanço global de carbono, concluiu-se que, em média, cerca de 46% ($\pm 9\%$) da matéria carbonosa total não é extraível com água.

É de salientar, que a distribuição das fracções de CO e de CE na matéria carbonosa total das partículas recolhidas em Moitinhos difere consideravelmente da obtida no ambiente urbano do Porto (ver Figura 3.1). Em particular, verifica-se que a

fracção de CE contribui em cerca de 3 a 4 vezes mais para a matéria carbonosa total das partículas recolhidas no Porto do que em Moitinhos. Esta disparidade dos valores de CE mostra claramente que o tráfego automóvel, na cidade do Porto, constitui uma fonte dominante de matéria particulada. No que se refere ao conteúdo de COSA nas amostras de Moitinhos, este é cerca de 1,4 a 3 vezes superior ao verificado nas amostras do Porto, o que sugere uma maior contribuição de fontes biogénicas ou de processos de fotooxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) e de conversão gás-partícula, para a matéria orgânica particulada em Moitinhos.

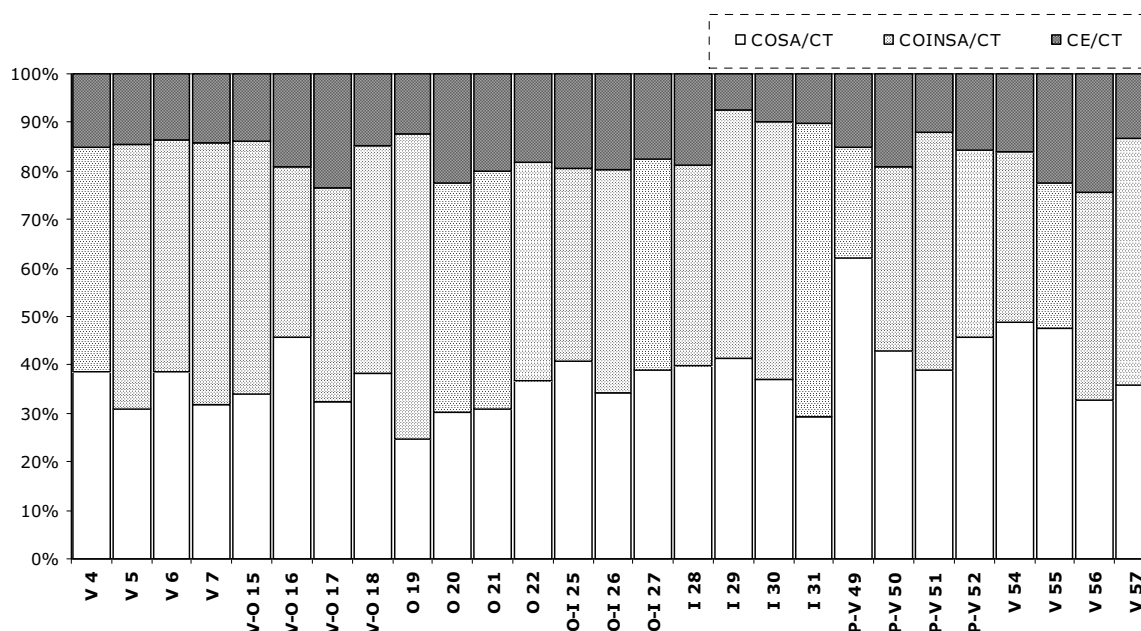


Figura 3.3 Distribuição das fracções de COSA, COINSA e CE na matéria carbonosa total das partículas em suspensão recolhidas em Moitinhos. (COINSA: carbono orgânico insolúvel em água, calculado por $COINSA = CO - COSA$).

3.2.3. Razão CO/CE nas amostras de aerossóis atmosféricos de Aveiro e Porto

A razão entre as concentrações de CO e de CE tem sido utilizada por diversos autores (Chow *et al.*, 1996; Castro *et al.*, 1999; Krivácsy *et al.*, 2001a; Ho *et al.*, 2003) para inferir sobre a origem secundária do CO ($CO_{\text{secundário}}$) das partículas

atmosféricas. Aqueles autores sugerem que, valores da razão CO/CE superiores a 2 é indicativo da presença de CO_{secundário} nos aerossóis atmosféricos.

A Figura 3.4 apresenta os valores da razão CO/CE obtidos nas amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro e no Porto. É notória a diferença entre o valor da razão CO/CE obtido para a amostra de Aveiro e os valores obtidos para as amostras recolhidas na cidade do Porto. Nas amostras urbanas e de fundo de centro urbano, os valores da razão CO/CE oscilam entre 0,5 e 2. Estes valores situam-se na gama de valores descritos na literatura para outras áreas urbanas. Castro *et al.* (1999) referem para a cidade do Porto, no período de Outubro 1992 a Março de 1993, um valor médio da razão CO/CE da ordem de 1,7. Os mesmos autores obtiveram ainda para a cidade de Birmingham, no período de Janeiro de 1994, o valor de CO/CE=1,4. Já na cidade de Coimbra, Castro *et al.* (1999) referem valores superiores aos obtidos neste trabalho para a cidade do Porto. Ho *et al.* (2002) reportaram valores de CO/CE inferiores a 2 para as cidades de Hung Hom e Kwun Tong (Hong Kong). Já Salma *et al.* (2004), em Budapeste (Hungria), obtiveram valores da razão CO/CE na gama de 1,1-4,1.

A gama de valores da razão CO/CE obtidos neste trabalho para a cidade do Porto, sugere que a emissão directa de partículas carbonosas a partir de fontes antropogénicas locais, como é o caso do tráfego automóvel, constitui a principal fonte de CO nas partículas atmosféricas.

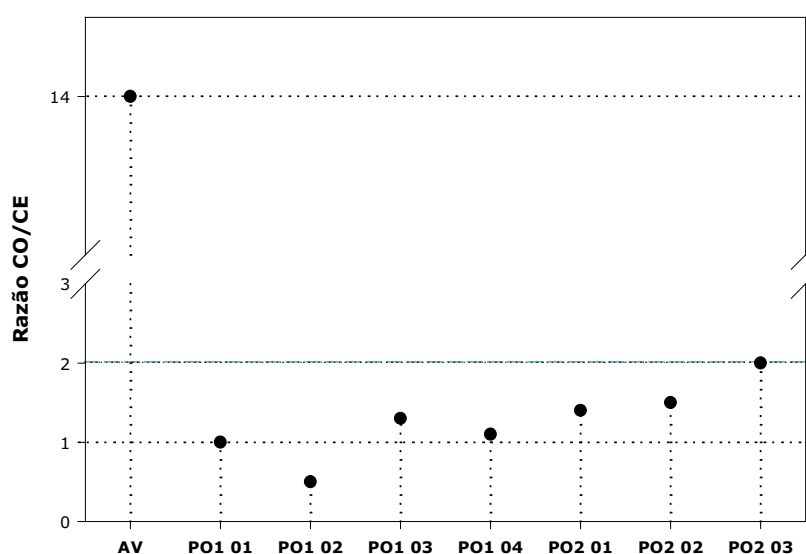


Figura 3.4 Razão CO/CE para as amostras de partículas atmosféricas recolhidas nos pontos de amostragem de Aveiro e Porto (PO1 e PO2).

No caso particular da amostra PO1 02, recolhida no ponto de amostragem da Boavista, verifica-se o valor mais baixo da razão CO/CE ($\text{CO/CE}=0,5$). Este valor é da mesma ordem de grandeza da razão média ($\text{CO/CE}=0,58$) obtida por Castro (1997) em amostras colhidas num túnel rodoviário em Birmingham (Inglaterra). Devido à extrema proximidade das fontes emissoras, e ao facto de não se verificarem condições favoráveis à ocorrência de processos de conversão gás-partícula, o CO medido no túnel é considerado exclusivamente primário. Este poderá resultar da emissão de carbono particulado, da condensação devido ao arrefecimento dos gases de escape e da adsorção de COV, emitidos pelos escapes, sobre o CE que ocorre durante e no momento imediatamente posterior ao contacto com a atmosfera (Castro, 1997).

No caso do ponto de amostragem da Boavista, o valor da razão $\text{CO/CE}=0,5$ obtido para a amostra PO1 02, sugere que o CO medido nesta amostra poderá também ser exclusivamente primário. Em relação aos restantes períodos de amostragem, esta amostra foi colhida num período (13 a 15 de Novembro) de estagnação das condições atmosféricas (por exemplo, ocorrência de precipitação e pequena amplitude térmica), as quais são desfavoráveis à ocorrência de reacções de fotooxidação dos COV emitidos pelo tráfego automóvel. Este factor, aliado a diferentes tempos de residência na atmosfera do CO e do CE, poderão estar na base do baixo valor da razão CO/CE para a amostra PO1 02.

É ainda de salientar, que os valores da razão CO/CE obtidos na zona de fundo de centro urbano são, de um modo geral, superiores aos valores obtidos na zona urbana. Uma explicação plausível para este perfil de valores, poderá ser a maior proximidade do local de amostragem na zona urbana das emissões antropogénicas dos veículos automóveis, o que minimiza a probabilidade para a ocorrência de reacções fotoquímicas envolvendo os compostos orgânicos emitidos. Considerando apenas as amostras colhidas em simultâneo (PO1 03||PO2 02 e PO1 04||PO2 03), as quais foram expostas às mesmas condições meteorológicas, o aumento do valor médio da razão CO/CE da zona urbana ($(\text{CO/CE})_{\text{médio}}=1,2\pm0,2$) para a zona de fundo de centro urbano ($(\text{CO/CE})_{\text{médio}}=1,8\pm0,4$), poderá reflectir a contribuição de outro tipo de fontes antropogénicas primárias de carbono, como sejam as actividades de restauração ou as emissões provenientes dos fogos habitacionais circundantes ao ponto de amostragem.

No entanto, não se pode omitir a provável contribuição de compostos orgânicos de origem secundária para o conteúdo de CO nas amostras de fundo de centro urbano. A formação de $\text{CO}_{\text{secundário}}$ em zonas urbanas é corroborada pelo trabalho de Castro *et al.* (1999). Segundo estes autores, a quantidade de $\text{CO}_{\text{secundário}}$ em áreas

urbanas é maior em períodos em que as condições meteorológicas são favoráveis à ocorrência de reacções fotoquímicas. Durante o período de Inverno, Castro *et al.* (1999) estimaram para as cidades do Porto e de Birmingham quantidades relativas de $\text{CO}_{\text{secundário}}$ na ordem de 39% e 17%, respectivamente. Os autores explicaram esta diferença com base na maior frequência de dias com elevada intensidade solar na cidade do Porto, relativamente à cidade de Birmingham, o que favorece a formação de $\text{CO}_{\text{secundário}}$.

Em relação à amostra de Aveiro, o valor obtido para a razão CO/CE ($\text{CO/CE}=14$) é significativamente superior ao valor médio ($\text{CO/CE}=2,4$) obtido por Castro *et al.* (1999) para o mesmo ponto de amostragem. É, no entanto, de realçar que apenas foi obtida uma amostra em Aveiro, o que limita a elaboração de qualquer tipo de conclusão e de comparação com dados descritos na literatura.

O valor obtido para a razão CO/CE em Aveiro aproxima-se dos valores obtidos para zonas costeiras remotas ($\text{CO/CE}=10,8$), como é o caso de Mace Head (Irlanda) (Castro *et al.*, 1999). No entanto, Aveiro não se enquadra nesta classificação de zona costeira remota, podendo-se apenas conjecturar acerca da presença de $\text{CO}_{\text{secundário}}$ nas partículas atmosféricas para explicar o valor de $\text{CO/CE}=14$.

Castro *et al.* (1999) obtiveram para a zona costeira/rural portuguesa do Areão, durante um período com influência de massas de ar oceânicas, valores da ordem de 78% para a quantidade de $\text{CO}_{\text{secundário}}$ nas partículas atmosféricas. Note-se que durante o período de amostragem, Aveiro encontrou-se sob influência da circulação de massas de ar provenientes dos ambientes marítimo e terrestre durante os períodos diurno e nocturno, respectivamente. Este facto parece apoiar a hipótese da presença de $\text{CO}_{\text{secundário}}$, resultante de transformações fotoquímicas dos compostos orgânicos durante o seu transporte das fontes antropogénicas até ao ponto de amostragem.

3.2.4. Razão CO/CE nas amostras de aerossóis atmosféricos de Moitinhos

Na Figura 3.5 encontram-se representados graficamente os valores da razão CO/CE para cada uma das amostras recolhidas em Moitinhos, bem como os valores da mediana, máximo e mínimo da razão CO/CE em cada um dos períodos sazonais.

Durante o período de amostragem verifica-se que os valores da razão CO/CE variam na gama de 3,1 a 12,7, sendo a média anual da razão CO/CE igual a 5,6. Estes valores são superiores aos valores apresentados neste trabalho para a cidade de Porto. No entanto, são comparáveis aos valores descritos na literatura para outras

localidades rurais portuguesas. Castro *et al.* (1999) apresentaram para a zona costeira/rural do Areão valores da razão CO/CE na gama de 2,4-7,3. Na localidade rural de Tábua, os mesmos autores obtiveram, no período de Julho 1994 a Agosto de 1996, uma média de 5,0 para os valores da razão CO/CE. Em Giesta, no período de Julho a Agosto de 1997, Carvalho (2003) observa uma razão média de CO/CE da ordem de 5,1.

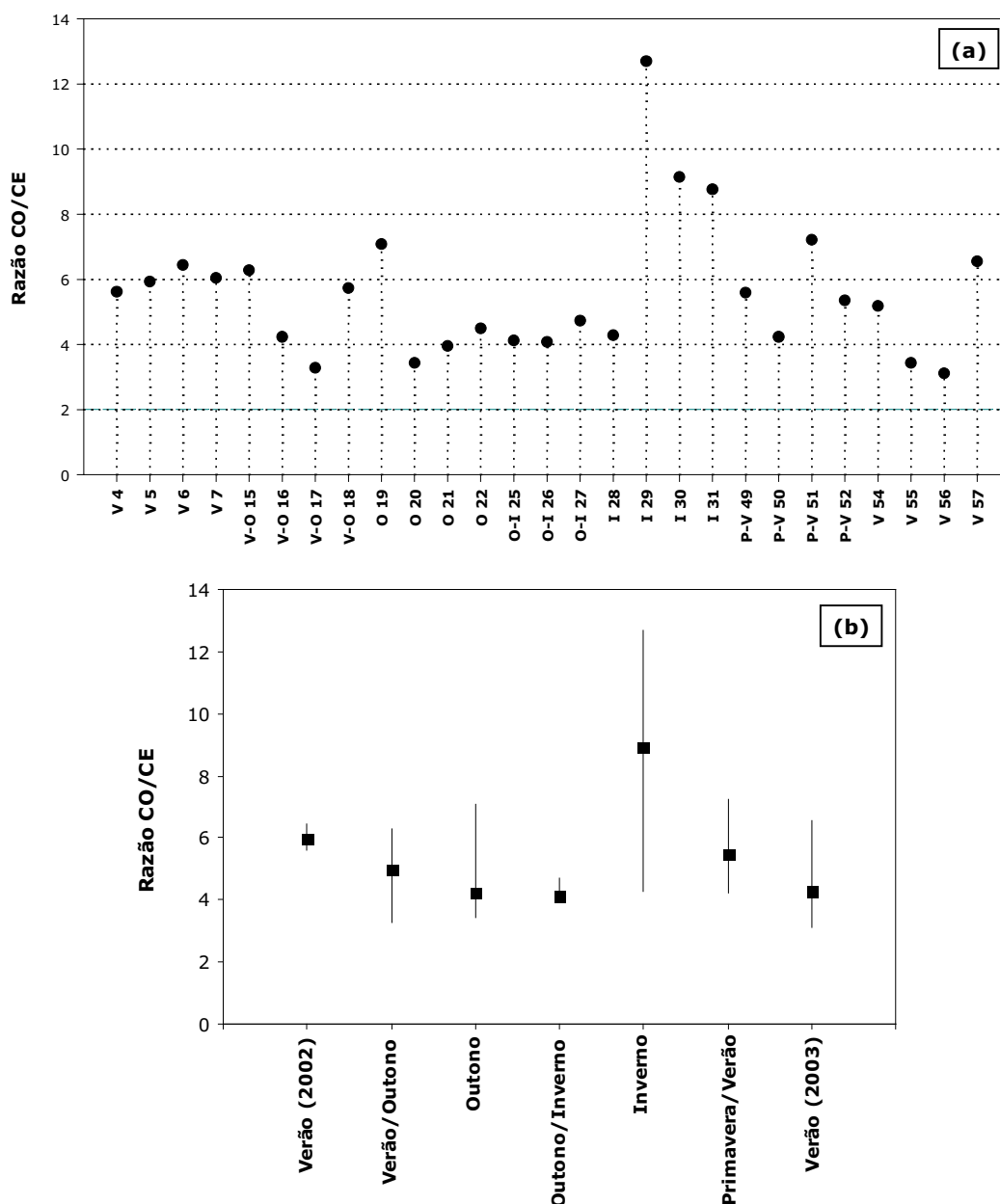


Figura 3.5 (a) Razão CO/CE para cada uma das amostras de partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos. (b) Valores máximo, mínimo e mediana da razão CO/CE para cada período sazonal.

Em outros ambientes rurais europeus, como Melpitz (Abril a Maio de 2001), Monagrega (Junho de 1999 a Maio de 2000) e Hyytiälä (Agosto de 2001), foram registados valores médios da razão CO/CE da ordem de 2,8, 7,3 e 5,5, respectivamente (Carvalho, 2003). Os valores observados em Monagrega e Hyytiälä são da mesma ordem de grandeza dos registados em Moitinhos. Contudo, Melpitz apresenta uma razão média de CO/CE inferior à verificada em Moitinhos, a qual poderá ser explicada pelo facto da região alemã, apesar de ser rural, estar sob influência de poluição industrial regional (Carvalho, 2003).

Ainda para outras regiões europeias, como K-puszt (Hungria), Krivácsy *et al.* (2001a) (Julho-Agosto de 1998) e Zapolli *et al.* (1999) (Junho-Agosto de 1998) obtiveram razões médias de CO/CE da ordem de 10 e 8,3, respectivamente. Para San Pietro Capofiume (Itália), Decesari *et al.* (2001) reporta valores médios da razão CO/CE na gama de 9,7 a 36,3. Contudo, é de salientar, que a comparação das razões obtidas em Moitinhos com as obtidas em K-puszt e San Pietro Capofiume deve ser efectuada com especial cuidado, em virtude de nestas duas últimas regiões os autores terem optado pela diferenciação analítica CO-CE por métodos térmicos e termo-químicos, diferentes do utilizado no presente trabalho.

Numa região rural da Carolina do Norte (EUA), no período de Julho a Setembro de 2000, Edney *et al.* (2000), utilizando um método termo-óptico para a diferenciação CO-CE, obtiveram uma razão CO/CE média de 9,0, ou seja, inferior às médias obtidas nos períodos de Verão e Verão/Outono em Moitinhos.

A Figura 3.5(b) mostra que os valores da razão CO/CE nas partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos exibem uma grande variabilidade temporal. Um dos pressupostos para a aplicação da razão CO/CE na avaliação da presença de CO_{secundário} nas partículas atmosféricas, assenta na estabilidade espacial e temporal da composição do material carbonoso emitido, bem como da contribuição das diversas fontes para a concentração mássica das partículas (Castro *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2001). Este pressuposto é válido em áreas onde se verifiquem fontes primárias de partículas atmosféricas dominantes, como é o caso do tráfego automóvel em zonas urbanas (Park *et al.*, 2001).

No entanto, no caso particular de Moitinhos, o perfil de variação sazonal exibido pelos valores de CO/CE, questiona a aplicação desta razão para a avaliação da presença de CO_{secundário} nas partículas atmosféricas. De facto, em Moitinhos, as diferentes condições atmosféricas e as fontes primárias locais coadjuvam a variabilidade sazonal verificada nos valores das concentrações de CO e de CE das partículas atmosféricas.

As amostras de Inverno I29, I30 e I31 apresentam os valores mais elevados da razão CO/CE. No entanto, a grandeza destes valores poderá não estar apenas relacionada com a presença de CO_{secundário} nas partículas atmosféricas. A realização de processos de queima de madeira, para aquecimento das habitações durante estes períodos de baixas temperaturas, poderão estar na base do elevado conteúdo de CO (>90% do CT) nas amostras, resultando na obtenção de elevados valores de CO/CE. A confirmar os efeitos dos processos de queima de madeira no conteúdo de CO, estão as observações de Pio *et al.* (2006), que verificaram em amostras colhidas em simultâneo com as apresentadas neste trabalho, valores de levoglucosano, manosano e galactosano, maiores no Inverno (4% do CO) do que no Verão (1,6% do CO). Note-se, que estas estruturas do tipo monossacarídeo são universalmente consideradas como traçadoras de processos de combustão da biomassa (Simoneit, 2002).

Graham *et al.* (2002) também constataram em amostras de aerossóis recolhidas na zona da Amazónia na época de fogos, que a componente orgânica representa mais de 90% do material carbonoso presente nas partículas atmosféricas, o que se traduziu em valores de CO/CE muito superiores aos obtidos neste trabalho. Castro *et al.* (1999) observaram para a zona costeira/rural do Areão, também no período de Inverno, um perfil de variação da razão CO/CE semelhante ao verificado em Moitinhos, tendo os autores concluído da influência das emissões resultantes da queima da madeira no conteúdo de CO das partículas atmosféricas.

Do conjunto de valores apresentado na Figura 3.5(a) destaca-se também a pequena amplitude de variação dos valores da razão CO/CE nas amostras V4 a V7 (Verão (2002)) e V-O15 (Verão/Outono), sendo o valor médio para estas amostras da ordem de $6,1(\pm 0,3)$. As amostras O20 a O22 (Outono), O-I25 a O-I27 (Outono/Inverno) e I28 (Inverno), também apresentam uma pequena amplitude de variação da razão CO/CE, sendo que nestas o valor médio é da ordem de $4,2(\pm 0,4)$, ou seja, inferior ao verificado para as amostras V4 a V7 e V-O15. Para as restantes amostras, verifica-se uma grande variabilidade dos valores da razão CO/CE.

Para inferir da razão da estabilidade temporal evidenciada pelos valores de CO/CE nas amostras V4 a V-O15 e O20 a I28, foram calculadas as trajectórias das parcelas de massas de ar nos períodos de recolha de cada uma das amostras de aerossóis. Estas trajectórias, representadas esquematicamente na Figura 3.6, foram obtidas através do programa HYSPLIT (sigla inglesa de *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), desenvolvido por Draxler e Rolph (2003) da NOAA

Air Resources Laboratory, o qual está disponível no endereço www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html (último acesso em Setembro de 2005).

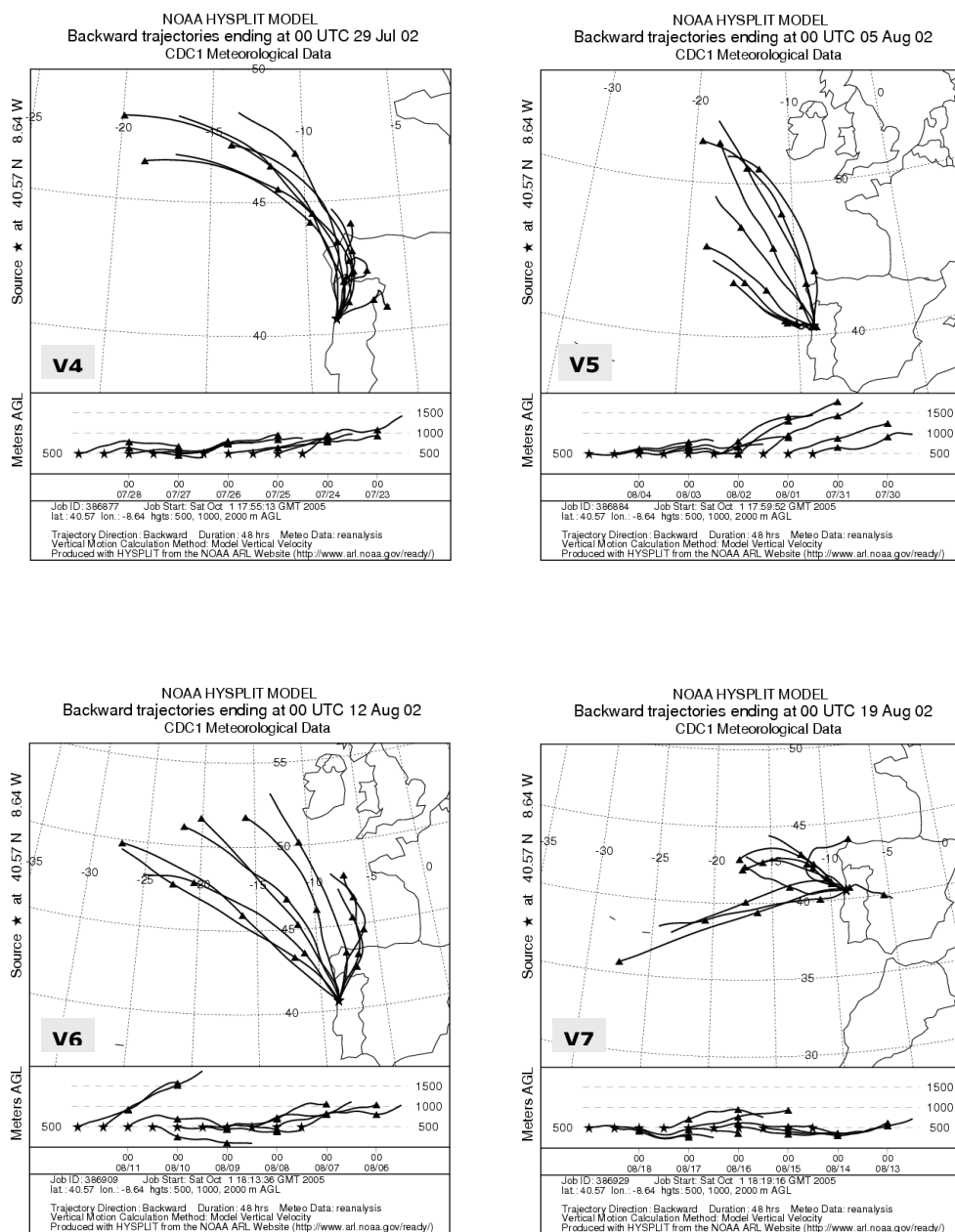


Figura 3.6 Trajetórias de parcelas de massas de ar em períodos de 96 horas durante a recolha das amostras de aerossóis. As trajetórias estão registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500 metros, 1000 metros e 2000 metros). Representações esquemáticas obtidas de www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html.

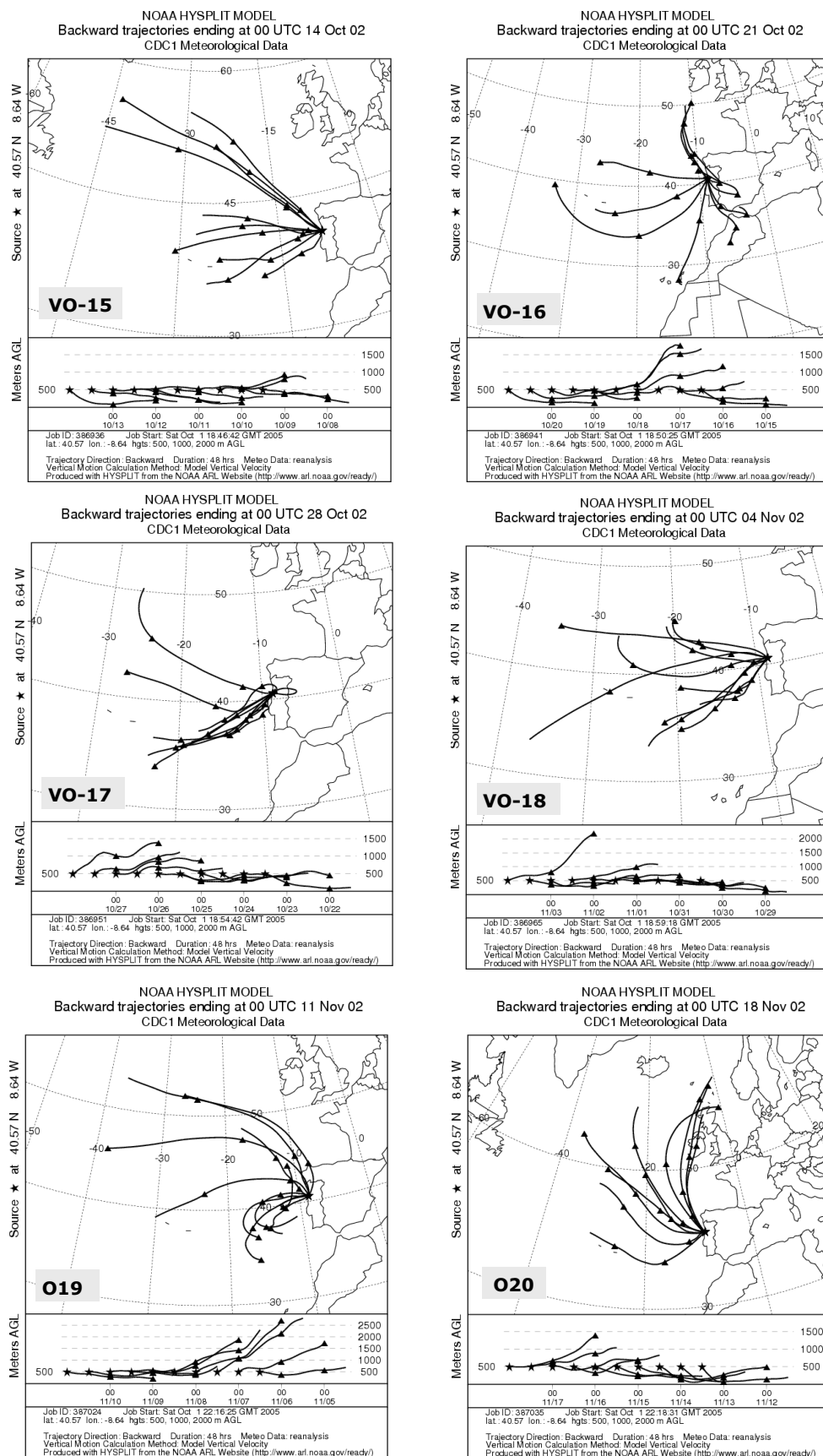


Figura 3.6 (Continuação).

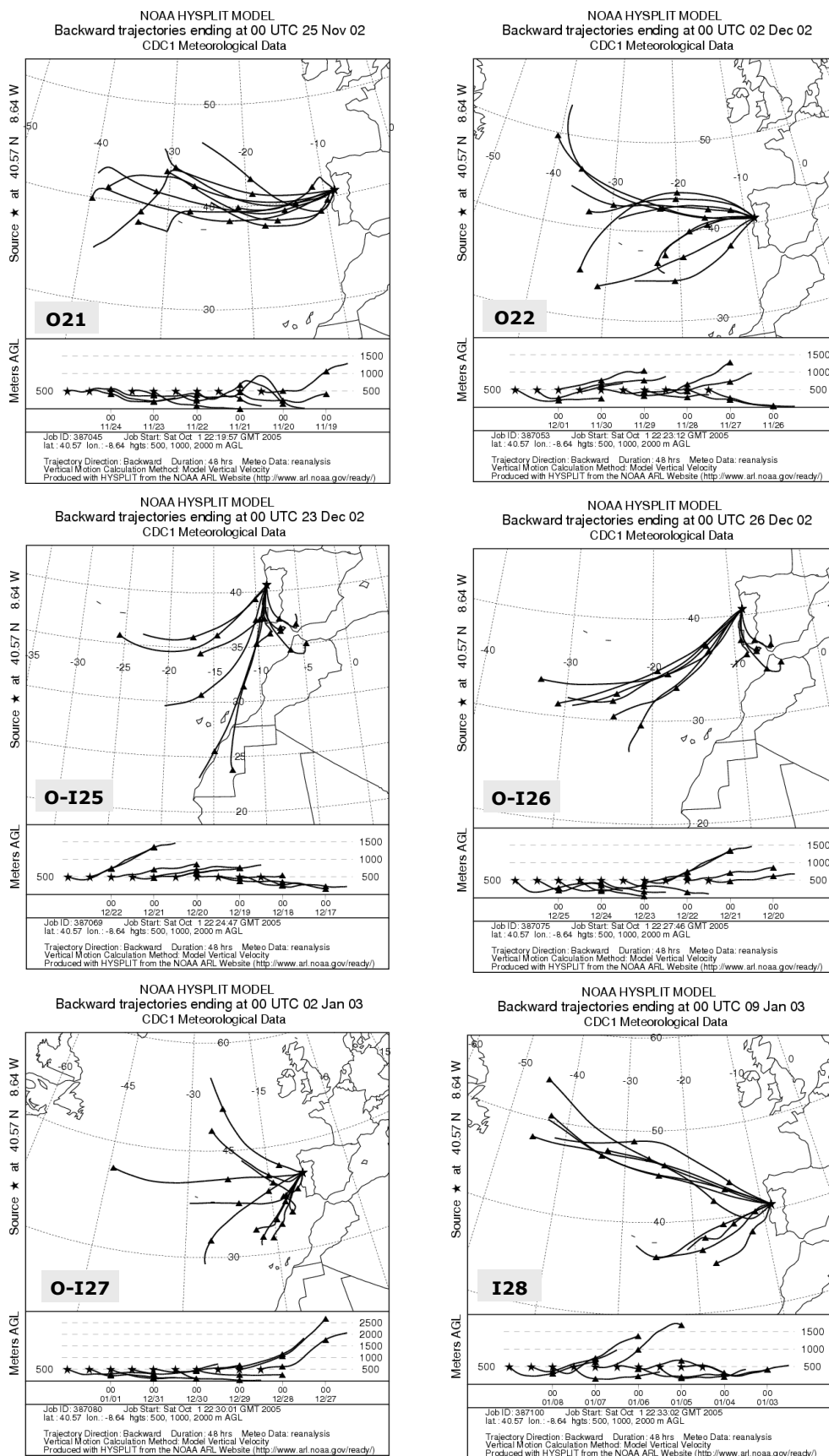


Figura 3.6 (Continuação).

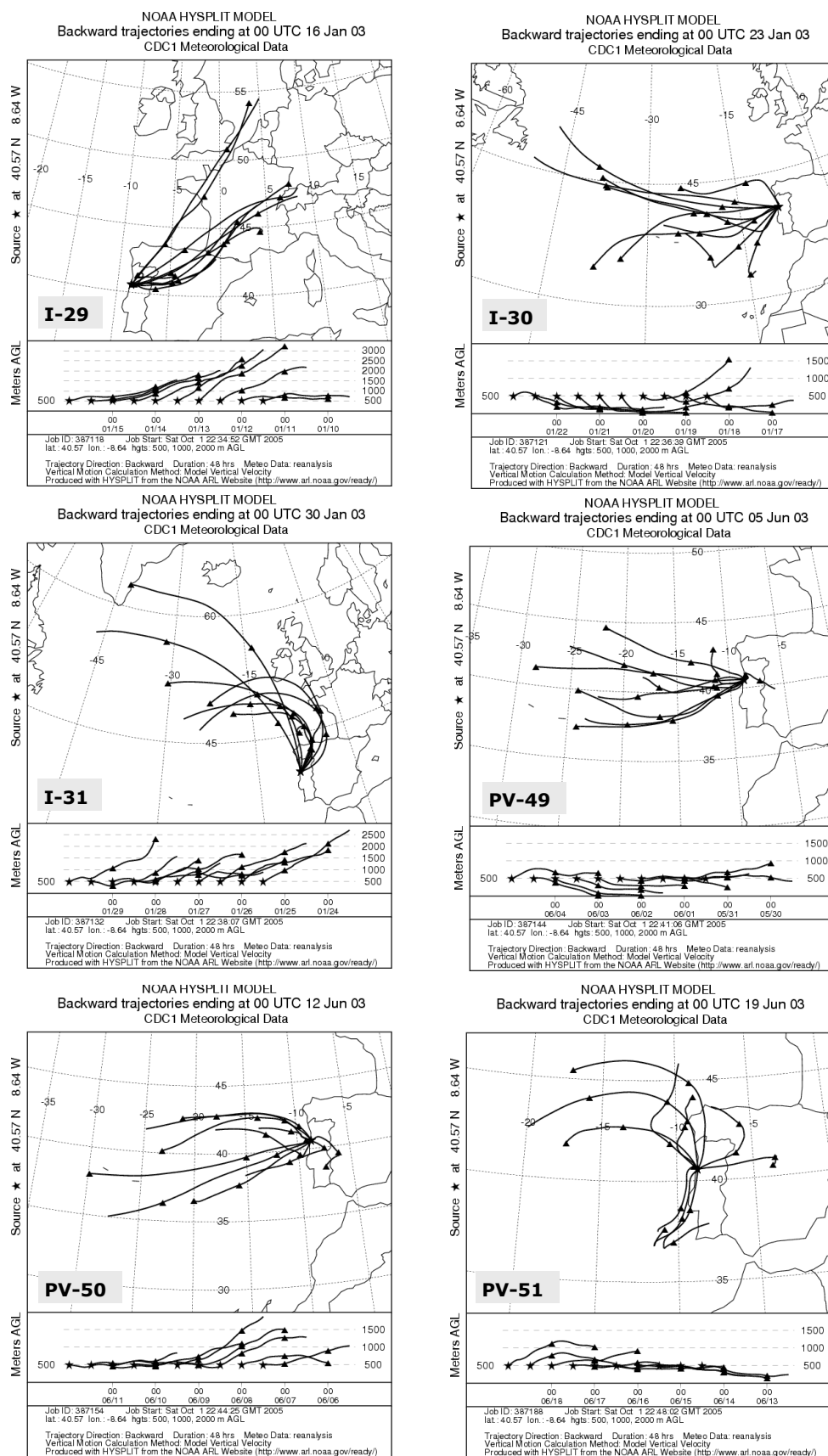


Figura 3.6 (Continuação).

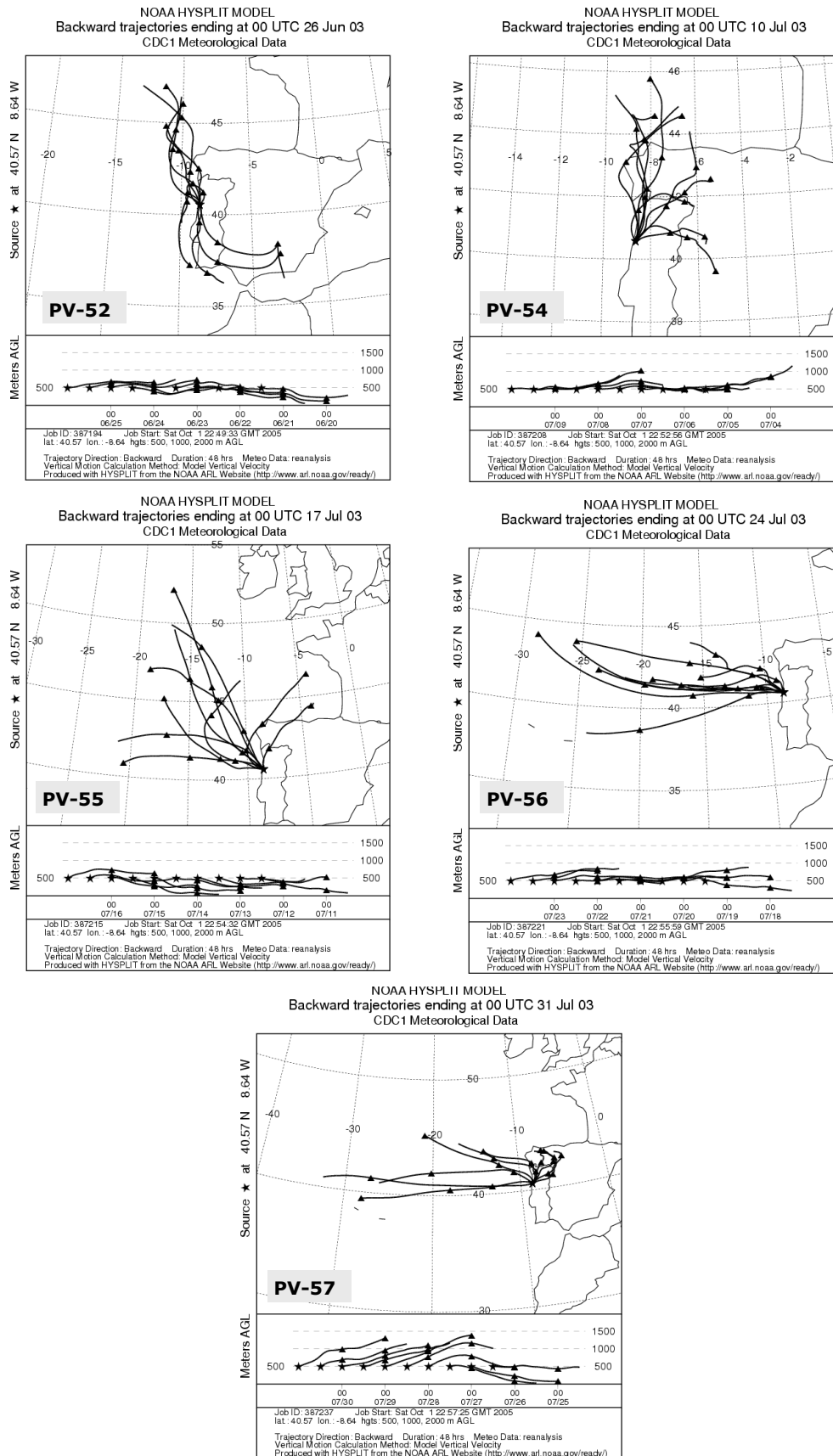


Figura 3.6 (Continuação).

De um modo geral, nos períodos de recolha das amostras V4 a V-O15 e O20 a I28, a área de amostragem de Moitinhos encontra-se sob influência de massas de ar oriundas do Oceano Atlântico, cujas trajectórias passam ocasionalmente pelas zonas da Galiza (Espanha) e do Norte de Portugal, como se verifica no período de Verão (amostras V4 a V7), ou do Sul de Portugal e Norte de África, como no período de Outono/Inverno (amostras O-I25 a O-I27).

Uma vez que nos períodos de recolha das amostras V4 a V-O15 e O20 a I28 observa-se o mesmo perfil de circulação das parcelas de massas de ar, os diferentes valores médios da razão CO/CE verificados para aqueles dois conjuntos de amostras, sugere que a presença de CO_{secundário} nas partículas atmosféricas não será unicamente resultado do transporte das partículas atmosféricas de zonas remotas até à área de amostragem. Fundamentalmente, as condições atmosféricas predominantes na zona de amostragem condicionam a ocorrência de transformações fotoquímicas dos compostos orgânicos emitidos a partir de fontes antropogénicas. Estas transformações têm maior incidência nos períodos de recolha das amostras V4 a V-O15, uma vez que coincidem com períodos de temperaturas mais elevadas e em que o índice de radiação solar é maior do que nos períodos de recolha das amostras O20 a I28. No caso particular da amostra V-O15, verifica-se a ocorrência de precipitação (ver Figura 2.9, Capítulo 2) durante o período de recolha desta amostra. Contudo, esta verificou-se num período de 12 horas, num total de 168 horas de amostragem. Assim, este episódio meteorológico não parece ter exercido qualquer influência sobre o valor da razão CO/CE obtido para a amostra.

A Figura 3.5 mostra também que para as amostras de aerossóis P-V49 a V57, existe uma grande variabilidade dos valores da razão CO/CE. Adicionalmente, as amostras correspondentes ao período de Verão (2003), com excepção da amostra V57, apresentam valores da razão CO/CE mais baixos que os verificados para as amostras de Verão (2002). As trajectórias das parcelas de massas de ar verificadas durante o período de recolha destas amostras, e representadas esquematicamente na Figura 3.6, não justificam integralmente esta variabilidade nos valores de CO/CE. No caso das amostras V55 e V56, a área de amostragem de Moitinhos encontra-se sob influência de massas de ar oriundas do Oceano Atlântico. No entanto, estas amostras apresentam valores da razão CO/CE inferiores aos verificados nos períodos de Outono e Outono/Inverno, o que sugere uma maior contribuição de fontes primárias locais para a presença de carbono orgânico nas partículas atmosféricas.

3.3. Balanço mássico das amostras de aerossóis atmosféricos

Em cada uma das amostras de partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, Porto (zona urbana e de fundo de centro urbano) e Moitinhos, foram efectuados balanços materiais com o objectivo de avaliar a contribuição de cada uma das fracções de carbono (CE, COSA, COINSA) na massa total do aerossol. Para o efeito, foram efectuadas estimativas da concentração mássica das fracções de matéria orgânica solúvel em água (MOSA), matéria orgânica insolúvel em água (MOINSA) e de carbono elementar, aplicando um factor multiplicativo às quantidades ($\mu\text{gC m}^{-3}$) de COSA, COINSA e CE, respectivamente. Por definição, este factor multiplicativo, também designado por factor de conversão, corresponde a uma estimativa da razão entre a massa de matéria orgânica e a massa de carbono presente em cada uma das fracções.

De acordo com a literatura, o factor de conversão utilizado universalmente pela maioria dos investigadores oscila entre 1,2 e 1,4 (Gray *et al.*, 1986; Molnár *et al.*, 1999; Zappoli *et al.*, 1999). Em particular, Zappoli *et al.* (1999) sugerem a utilização do factor de conversão de 1,4 para calcular a concentração mássica da MOSA, e de 1,2 para estimar a concentração da fracção de MOINSA. Krivácsy *et al.* (2001a) também aplicaram o factor de conversão de 1,2 para estimar a massa de MOINSA nas partículas atmosféricas.

Recentemente, Krivácsy *et al.* (2001a) e Kiss *et al.* (2001) determinaram experimentalmente o factor de conversão para estimar a concentração mássica da fracção de MOSA, tendo os autores concordado no valor de 1,9 para amostras de aerossóis recolhidas numa zona rural e numa zona situada a elevada altitude, respectivamente. Este valor é superior aos valores referenciados por Gray *et al.* (1986), Molnár *et al.* (1999) e Zappoli *et al.* (1999). No entanto, este valor é concordante com o valor de 2,1 ($\pm 0,2$) recomendado por Turpin e Lim (2001) para amostras de aerossóis característicos de zonas não-urbanas. Estes autores também recomendam o valor de 1,6 ($\pm 0,2$) como o factor de conversão ideal para partículas atmosféricas características de zonas urbanas.

No presente trabalho, e para o cálculo da concentração mássica da fracção de MOSA nas amostras de aerossóis recolhidas em Moitinhos, o factor de conversão foi calculado com base nos resultados da Análise Elementar (ver Capítulo 5) das amostras de MOSA. Os valores do factor de conversão, para cada uma das amostras, foram calculados através da razão entre a massa de matéria orgânica e a massa de carbono

presente na amostra. A gama dos valores obtidos é da ordem de 1,7 a 1,9, sendo o valor médio de 1,8 ($\pm 0,1$). Este valor médio foi utilizado na estimativa da concentração de MOSA nas amostras de Moitinhos.

É de salientar que este valor é superior ao inicialmente recomendado (Gray *et al.* 1986; Molnár *et al.*, 1999; Zappoli *et al.*, 1999), mas está de acordo com os resultados obtidos por Krivácsy *et al.* (2001a) também para uma zona rural. É ainda de notar que os diferentes períodos sazonais, durante os quais ocorreu a campanha de amostragem em Moitinhos, não tiveram influência sobre os valores do factor de conversão estimados experimentalmente.

Em relação às amostras de aerossóis recolhidas no Porto e em Aveiro, a quantidade da fracção de MOSA obtida revelou-se insuficiente para a determinação experimental, por Análise Elementar, dos respectivos valores do factor de conversão. Deste modo, nestas amostras de aerossóis optou-se por utilizar o factor de conversão recomendado por Turpin e Lim (2001) para aerossóis característicos de zonas urbanas, ou seja, 1,6.

No que diz respeito ao cálculo da concentração mássica da fracção de MOINSA nas amostras do Porto, Aveiro e Moitinhos, também neste caso verificou-se a impossibilidade de determinar experimentalmente o factor de conversão em cada uma das amostras de aerossóis atmosféricos. Assim, decidiu-se utilizar o factor de conversão de 1,2 recomendado por Gray *et al.* (1986) e Zappoli *et al.* (1999), e recentemente também utilizado por Krivácsy *et al.* (2001a). É, contudo, de salientar, que existem registos (Kiss *et al.*, 2002) em que o factor de conversão calculado para a fracção de MOINSA de aerossóis de uma zona rural será superior a este valor, variando na gama de 1,5 a 1,7.

A Tabela 3.4 sistematiza os valores dos factores de conversão aplicados para derivar as concentrações mássicas da MOSA, MOINSA e CE nas diferentes amostras de aerossóis atmosféricos. Com base nestes valores, foram calculados balanços materiais para as amostras recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos, cujos valores médios estão representados esquematicamente nas Figuras 3.7 e 3.8.

No que se refere às amostras de Aveiro e do Porto, e em termos de concentração mássica da matéria carbonosa total, em média esta componente contribui em cerca de 40-45% para a massa total das partículas atmosféricas. No que se refere à amostra de Aveiro, as componentes de MOSA e de CE contribuem cerca de 30% e 2% para a massa total das partículas atmosféricas, respectivamente. Já na cidade do Porto, a fracção de MOSA contribui em apenas 10-13% para a massa do

aerossol, enquanto que a fracção de CE representa 12-20% do aerossol. Ainda na cidade do Porto, é de salientar que a concentração mássica de CE nas partículas colhidas na zona urbana é superior à verificada nas partículas colhidas na zona de fundo de centro urbano.

Local	MOSA	MOINSA	CE	Referência
Aveiro	1,6 ^a	1,2 ^c	1,0 ^{c,d}	^a Turpin e Lim (2001)
Porto				^b Este trabalho
Moitinhos	1,8 ^b			^c Krivácsy <i>et al.</i> (2001a)
				^d Zappoli <i>et al.</i> (1999)

Tabela 3.4 Factores de conversão utilizados para derivar as concentrações mássicas da MOSA, MOINSA e de CE nas diferentes amostras de aerossóis atmosféricos.

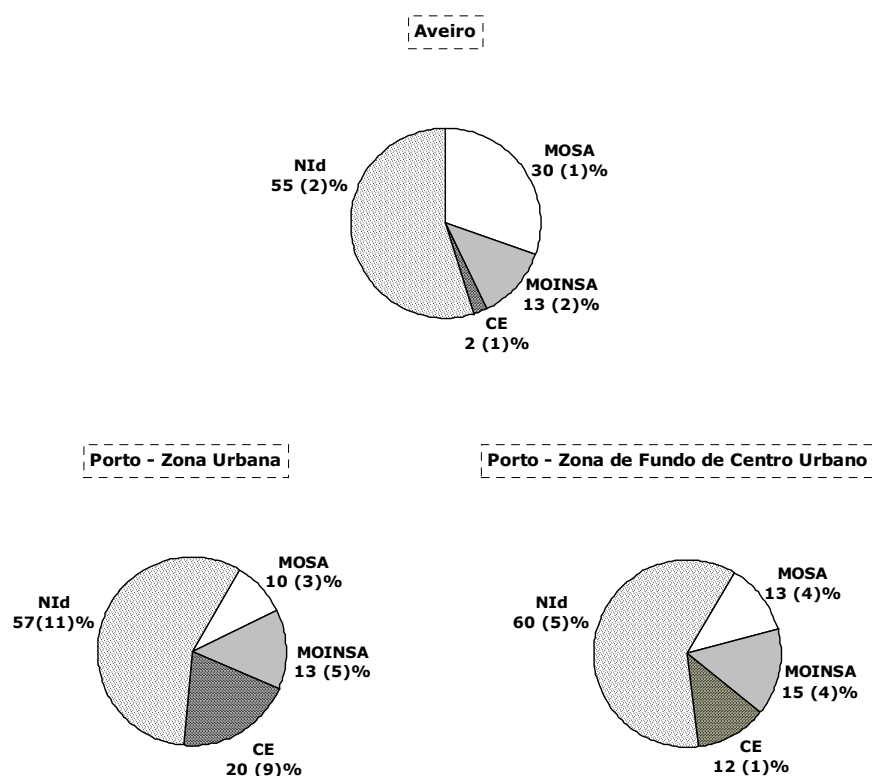


Figura 3.7 Balanço mássico das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro e no Porto (zonas urbana e de fundo de centro urbano). "NId" refere-se à fracção da massa do aerossol que não foi identificada.

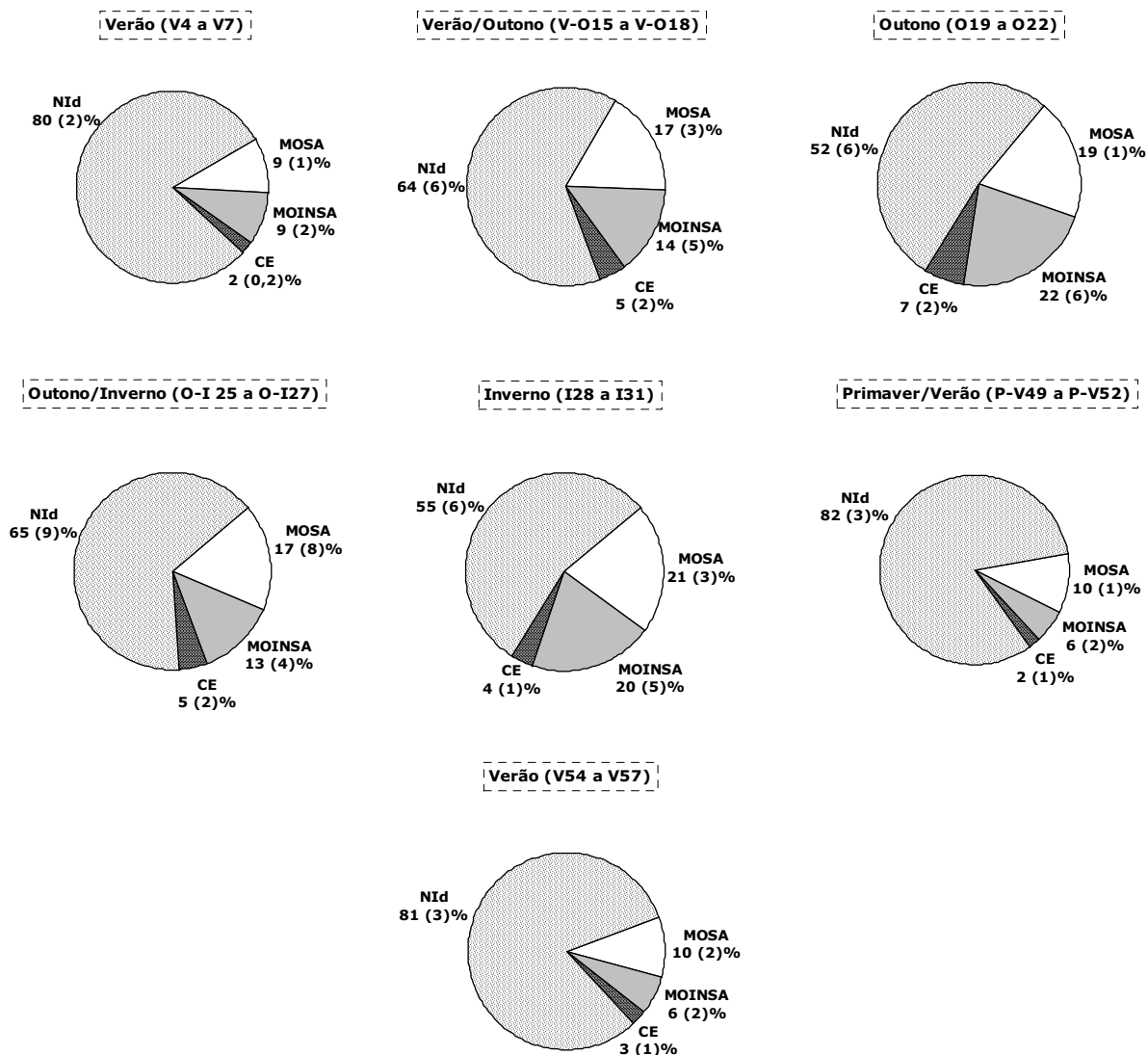


Figura 3.8 Balanço mássico das partículas atmosféricas recolhidas Moitinhos. "NId" refere-se à fracção da massa do aerossol que não foi identificada.

No que diz respeito às amostras recolhidas em Moitinhos, é possível observar um perfil de variação sazonal da concentração mássica da matéria carbonosa total. De facto, nos períodos de Outono e de Inverno, em termos médios, 45-48% da massa do aerossol é constituída por matéria carbonosa, enquanto que nos restantes períodos essa percentagem diminui para valores na ordem de 18-36%.

É também possível concluir que a contribuição da componente orgânica para a massa do aerossol é menor nos períodos de Verão e de Primavera/Verão, com percentagens na ordem de 16-18% da massa do aerossol. Nos restantes períodos a componente orgânica representa 30-41% da massa das partículas atmosféricas.

Verifica-se também que as concentrações mássicas das fracções MOSA e MOINSA seguem o mesmo perfil de variação sazonal da componente orgânica, com as percentagens mais elevadas ($\text{MOSA}/\text{PM}_{2,5}=17\text{-}21\%$; $\text{MOINSA}/\text{PM}_{2,5}=13\text{-}22\%$) a serem registadas nos períodos entre o Outono e o Inverno, e as mais baixas ($\text{MOSA}/\text{PM}_{2,5}=9\text{-}10\%$; $\text{MOINSA}/\text{PM}_{2,5}=6\text{-}9\%$) nos períodos de Verão e de Primavera/Verão. É ainda de salientar que, de um modo geral, a quantidade da fracção de MOINSA não difere significativamente da quantidade da fracção de MOSA.

A fracção de CE representa apenas 2-7% da massa do aerossol. Contudo, não é possível concluir acerca de um eventual perfil de variação sazonal da concentração mássica de CE. É de referir também que a concentração mássica de CE obtida nas amostras da zona rural é consideravelmente inferior às quantidades obtidas nas zonas urbana e de fundo de centro urbano da cidade do Porto (Figura 3.7).

As representações esquemáticas das Figuras 3.7 e 3.8 mostram também, que existe uma elevada percentagem da massa dos aerossóis que não foi identificada (NId) no decurso deste trabalho. Nas amostras de Aveiro e do Porto esta fracção representa 55-60% da massa total dos aerossóis, enquanto que nas amostras recolhidas em Moitinhos esta componente constitui cerca de 52-82% da massa das partículas atmosféricas. Em particular, nas amostras recolhidas em Moitinhos, verifica-se uma distribuição sazonal destas percentagens, com os valores mais elevados a serem observados nas amostras de Verão e de Primavera/Verão, e os valores mais baixos a serem registados nas amostras de Outono e de Inverno.

Em comparação com outros trabalhos publicados na literatura (Gray *et al.*, 1986; Krivácsy *et al.*, 2001a; Kubátová *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003) para zonas urbanas e não urbanas, esta componente NId deverá ser constituída maioritariamente por espécies inorgânicas, como é o caso dos iões sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e amónio (NH_4^+), bem como metais vestigiais.

De facto, no caso de Moitinhos, Pio *et al.* (2006) verificaram a presença dos iões SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , em amostras colhidas em simultâneo com as discutidas no presente trabalho. De acordo com os dados obtidos por estes autores, o somatório das concentrações médias destes iões é maior no Inverno do que no Verão, o que corrobora a distribuição sazonal verificada no presente trabalho para a componente NId (Figura 3.8). Ainda segundo os mesmos autores, e em comparação com regiões continentais mais remotas, as regiões próximas do Oceano Atlântico, como Moitinhos e a Ilha Terceira (Açores), apresentam concentrações mais elevadas em iões característicos de aerossóis marinhos (Cl^- , Na^+ e Mg^{2+}). No caso particular das amostras de Moitinhos, as trajectórias das parcelas de massas de ar representadas na

Figura 3.6, mostram claramente que esta área encontra-se, maioritariamente, sob influência da circulação de massas de ar com origem oceânica.

3.4. Conclusões

Neste terceiro capítulo procedeu-se a uma avaliação crítica da composição das partículas atmosféricas com diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$, recolhidas em diferentes locais de Portugal Continental caracterizados por diferentes níveis de poluição: zona suburbana costeira (Aveiro), zona rural (Moitinhos), zona urbana (Porto) e zona de fundo de centro urbano (Porto). A execução de balanços globais de carbono permitiram formular as seguintes conclusões acerca da constituição da matéria carbonosa total das partículas atmosféricas amostradas:

- a fracção mais importante da matéria carbonosa presente nas partículas atmosféricas das zonas rural e suburbana costeira é constituída por CO, representando cerca de 76-93% e 93% do CT, respectivamente. Nas amostras das zonas urbanas e de fundo de centro urbano, o conteúdo de CO diminui para valores da ordem de 32-58% e 58-67% do CT, respectivamente;
- a presença maioritária de CE na matéria particulada das zonas urbana (42-68%) e de fundo de centro urbano (33-42%) reflecte o impacto da proximidade destes pontos de amostragem das fontes antropogénicas locais, nomeadamente do tráfego automóvel. A obtenção de valores da razão CO/CE inferiores a 2, sugerem que a componente orgânica dos aerossóis apresenta uma origem essencialmente primária;
- as partículas atmosféricas recolhidas nas zonas suburbana costeira e rural são caracterizadas por apresentarem elevados conteúdos (60% e 25-62%, respectivamente) da fracção de COSA em relação ao CT, enquanto que nas amostras recolhidas nas zonas urbanas e de fundo de centro urbano o COSA constitui 12-18% e 19-27% do CT, respectivamente.

A realização de uma campanha de amostragem anual no ponto de amostragem de Moitinhos (zona rural) permitiu também concluir que:

- as concentrações de CT, CO, CE e de COSA nas partículas atmosféricas exibem um perfil de variação sazonal, com os valores mais elevados a serem registados durante os períodos de Outono, transição Outono/Inverno e Inverno, e os valores mais baixos a serem observados nas épocas da Primavera, Verão e na transição Verão/Outono;
- as diferentes condições atmosféricas não alteram o perfil de distribuição do CO, CE e COSA na matéria carbonosa total presente nas partículas atmosféricas;
- a variabilidade temporal exibida pelos valores de CO/CE questiona a aplicabilidade da razão CO/CE para inferir sobre a origem secundária dos compostos orgânicos nas partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos.

O balanço material que descreve a composição das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos não pode ser efectuado na íntegra, havendo uma percentagem elevada da massa dos aerossóis por identificar. Por analogia com trabalhos publicados na literatura (Gray *et al.*, 1986; Krivácsy *et al.*, 2001a; Kubátová *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003; Pio *et al.*, 2006), sugere-se que esta componente seja constituída maioritariamente por espécies inorgânicas. No entanto, no que se refere às componentes de CE, de MOSA e de MOINSA foi possível verificar que:

- no cômputo global, 40-45% da massa das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro e no Porto é constituída por matéria carbonosa. Em Aveiro, a fracção de MOSA constitui cerca de 30% da massa do aerossol, enquanto que nas zonas urbana e de fundo de centro urbano a contribuição da MOSA diminui para valores da ordem de 10-13% da massa dos aerossóis;
- 12-20% da massa das partículas atmosféricas das zonas urbanas e de fundo de centro urbano é constituída por CE, enquanto que na amostra de Aveiro este representa apenas 2% da massa do aerossol;
- em Moitinhos, as concentrações mássicas da matéria carbonosa e da MOSA exibem um perfil de variação sazonal, semelhante ao verificado para o

conteúdo de CT nas partículas atmosféricas. Os valores mais elevados ($CT/PM_{2,5}=37-50\%$; $MOSA/PM_{2,5}=17-21\%$) ocorrem entre os períodos de Verão/Outono e Inverno, e os mais baixos ($CT/PM_{2,5}=19-38\%$; $MOSA/PM_{2,5}=9-10\%$) nos períodos da Primavera/Verão e Verão;

- o CE representa cerca de 2-7% da massa do aerossol em Moitinhos, não sendo possível distinguir um perfil de variação sazonal da sua concentração mássica;
- as fracções de MOINSA e de MOSA apresentam o mesmo nível de contribuição para a massa dos aerossóis atmosféricos recolhidos no Porto e em Moitinhos. Em Aveiro, a quantidade da fracção de MOSA é cerca do dobro da quantidade da fracção de MOINSA.

No caso particular dos aerossóis recolhidos em Moitinhos, a análise conjunta dos perfis de distribuição das fracções de CO, CE e COSA na composição das partículas atmosféricas e as trajectórias das parcelas de massas de ar, sugere que nesta área não há uma fonte dominante de matéria orgânica particulada. A composição da matéria carbonosa evidencia ser influenciada por fontes primárias locais, pelas condições atmosféricas locais e pelo transporte atmosférico de partículas.

Extracção da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) de aerossóis atmosféricos

Capítulo 4

4.1. Introdução

O conhecimento das características estruturais da MOSA assume cada vez mais importância para a compreensão do efeito deste tipo de matéria orgânica nas propriedades físico-químicas das nuvens e da sua contribuição para que as partículas atmosféricas actuem como núcleos de condensação (Gysel *et al.*, 2004).

Dado o carácter complexo desta fracção orgânica solúvel em água, em termos da multiplicidade de compostos orgânicos presentes (Saxena e Hildemann, 1996; Facchini *et al.*, 1999), torna-se evidente o alcance limitado da abordagem clássica de identificação de compostos orgânicos individuais. Assim, a estratégia adoptada neste trabalho aposta no estudo das características estruturais da MOSA através da identificação dos seus grupos funcionais e na determinação das características estruturais das suas moléculas.

No entanto, a presença de interferentes na fracção aquosa, essencialmente de espécies inorgânicas, tem condicionado a aplicação de diversas técnicas espectroscópicas para a caracterização da MOSA. Assim, torna-se importante para o estudo laboratorial da MOSA, uma fracção representativa da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos e isenta de espécies inorgânicas. As evidências de que uma fracção considerável da MOSA dos aerossóis apresenta uma natureza macromolecular (Havers *et al.*, 1998; Decesari *et al.*, 2000; Krivácsy *et al.*, 2000; Kiss *et al.*, 2002), motivou a aplicação de um método de extracção da MOSA (Duarte e Duarte, 2005) com base nos métodos já estabelecidos e validados para a extracção das substâncias húmicas aquáticas (Malcolm, 1991; Esteves *et al.*, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Peuravuori, 2000; Santos e Duarte, 1998; Santos *et al.*, 2000).

O presente capítulo apresenta as várias etapas da aplicação de resinas Amberlite™ XAD™ (XAD-8 e XAD-4) para isolar a MOSA dos extractos aquosos das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos. Os resultados obtidos para cada conjunto de amostras são descritos e discutidos detalhadamente.

4.2. Resinas Amberlite™ XAD™: características e aplicações

Nas últimas três décadas assistiu-se a um amplo desenvolvimento da aplicação de técnicas analíticas avançadas na caracterização estrutural da matéria orgânica natural, quer a dissolvida em águas quer a proveniente de solos. Devido à complexidade das matrizes das amostras a analisar, tornou-se fundamental incluir processos de pré-concentração e de separação da matéria orgânica que eliminem possíveis espécies interferentes e que, simultaneamente, assegurem a obtenção de uma amostra representativa da original. Desta forma, ao longo destas três décadas tem-se dado também particular atenção ao desenvolvimento de métodos de concentração, purificação e separação da matéria orgânica natural, dos quais se destacam a aplicação de polímeros adsorventes (Aiken *et al.*, 1979; Malcolm, 1991; Esteves *et al.*, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Pietrantonio *et al.*, 2003; Peuravuori *et al.*, 2005), a técnica de osmose inversa (Odegard e Koottatep, 1982; Serkiz e Perdue 1990; Andersen *et al.*, 2000; Maurice *et al.*, 2002) e a técnica de ultrafiltração (Buffle *et al.*, 1978; Burba *et al.*, 1995, Crum *et al.*, 1996).

Das diversas metodologias desenvolvidas, os polímeros adsorventes macro-reticulares não-iónicos, em particular as resinas Amberlite™ XAD™, constituem a metodologia mais aplicada para a concentração, purificação e fraccionamento da matéria orgânica natural (Malcolm, 1991; Esteves *et al.*, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Peuravuori, 2000; Santos e Duarte, 1998; Lepane, 1999; Velthorst *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2000; Ma, 2001; Brown *et al.*, 2004). O sucesso da aplicação das resinas XAD™ na extracção e fraccionamento da matéria orgânica natural baseia-se nas diferentes características físicas e químicas exibidas por este tipo de resinas.

As resinas XAD™ diferem entre si na grandeza das respectivas áreas de superfície, no diâmetro médio do poro, na polaridade e na composição da matriz. A Tabela 4.1 resume as principais características físicas e químicas das resinas XAD™ mais utilizadas como adsorventes da matéria orgânica natural. As resinas XAD-2, XAD-4 e XAD-16 são polímeros de estireno-divinilbenzeno (Figura 4.1(a)) e apresentam um carácter essencialmente hidrofóbico e apolar (Aiken *et al.*, 1979). As resinas XAD-7 e XAD-8 são constituídas por polímeros de éster acrílico (Figura 4.1(b)) e apresentam um carácter mais hidrofílico que os polímeros de estireno-divinilbenzeno e ligeiramente polar (Aiken *et al.*, 1979).

Resina	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro médio do poro (Å)	Polaridade	Natureza química
XAD-2	330	90	Nenhuma	Estireno- divinilbenzeno
XAD-4	750	50		
XAD-16*	800	100		
XAD-7	450	80	Intermédia	Éster acrílico
XAD-8	140	250		

Tabela 4.1 Principais características físicas e químicas das resinas XADTM mais utilizadas como adsorventes da matéria orgânica natural (Rohm & Hass Co., Summary Bulletin, Setembro 1972; *Rohm & Hass Co., Product Data Sheet, 2003; www.rohmhass.com, último acesso em Fevereiro 2005).

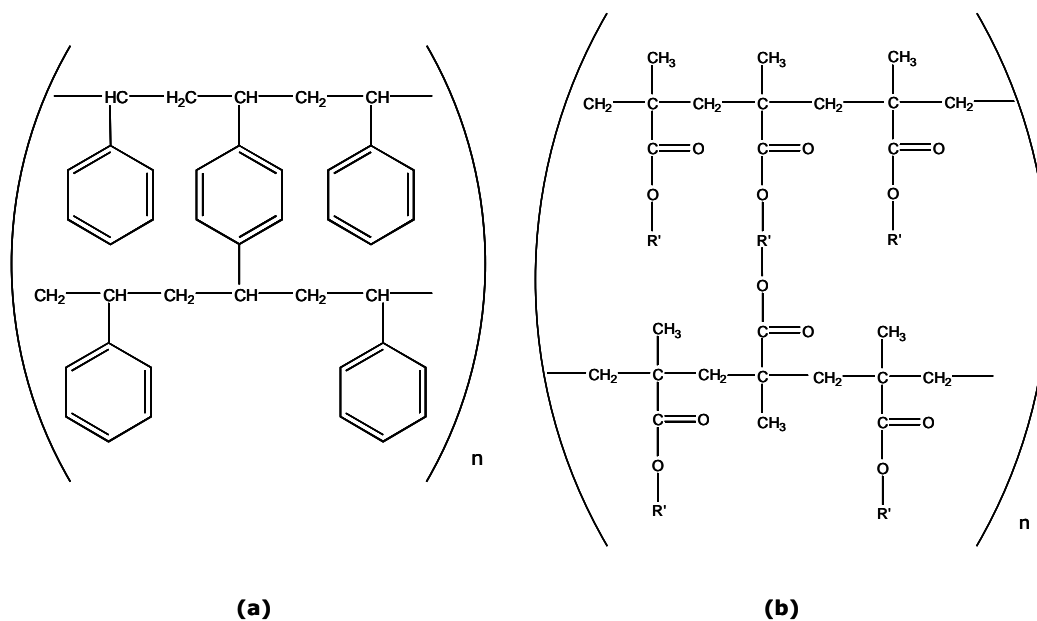


Figura 4.1 Estrutura química dos polímeros de estireno-divinilbenzeno **(a)** e de éster acrílico **(b)** (Rohm & Hass Co., Product Data Sheet, 2003; www.rohmhass.com, último acesso em Fevereiro 2005).

De acordo com a literatura, a resina Amberlite™ XAD-8 é a resina mais utilizada em procedimentos de extracção e purificação da matéria orgânica natural (Aiken, 1988; Malcolm, 1991; Burba *et al.*, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Velthorst *et al.*, 1999; Zwiener *et al.*, 1999; Ma, 2001). As características físicas e químicas exibidas pela resina XAD-8, que se traduzem numa elevada capacidade de adsorção e numa maior facilidade de eluição dos compostos orgânicos adsorvidos, fazem desta resina a mais adequada para a extracção de substâncias húmicas aquáticas (Aiken *et al.*, 1979; Malcolm, 1991).

Refira-se que a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (sigla inglesa *IHSS, International Humic Substances Society*), tendo como referencia o trabalho de Thurman e Malcolm (1981), adoptou a utilização da resina XAD-8 como metodologia padrão para a extracção de substâncias húmicas de águas naturais. Esta metodologia assenta no princípio de que a $\text{pH} \approx 2$ a totalidade dos compostos orgânicos estão sob a forma protonada. Desta forma aumenta-se a hidrofobicidade destes compostos e facilita-se a sua adsorção na superfície dos polímeros da resina. Posteriormente, os compostos orgânicos adsorvidos são eluídos com uma solução alcalina (geralmente uma solução de NaOH 0,1M) e acidificados imediatamente para valores de pH 3-4, de modo a prevenir a eventual oxidação da matéria orgânica a valores de pH alcalinos.

Em suma, esta metodologia classifica em termos operacionais, e em condições de pH ácido previamente ajustadas, a matéria orgânica natural em fracção hidrofóbica e fracção hidrofílica. A fracção de substâncias húmicas assim obtida é posteriormente fraccionada em ácidos húmicos e fúlvicos, os quais são também dessalinizados, por procedimentos descritos detalhadamente na literatura (Thurman e Malcolm, 1981; Malcolm, 1991).

Contudo, o procedimento de extracção de substâncias húmicas aquáticas desenvolvido por Thurman e Malcolm (1981) exclui uma fracção importante da matéria orgânica dissolvida, que se caracteriza por ser mais hidrofílica e de menor tamanho molecular que as substâncias húmicas.

Com o objectivo de também caracterizar esta fracção de matéria orgânica, Aiken *et al.* (1992) desenvolveram uma metodologia que permite a extracção e separação das fracções hidrofóbica e hidrofílica da matéria orgânica natural. Esta metodologia constitui uma extensão do procedimento desenvolvido por Thurman e Malcolm (1981) e inclui a utilização em série das resinas XAD-8 e XAD-4. De acordo com as definições operacionais de Aiken *et al.* (1992), a fracção hidrofóbica é definida como a fracção de carbono orgânico dissolvido (COD) que adsorve na resina XAD-8 a

pH≈2 e é eluída a pH≈13, podendo apresentar na respectiva composição ácidos carboxílicos alifáticos, compostos fenólicos com um ou dois anéis aromáticos e substâncias húmicas. No que se refere à fracção hidrofílica, esta é definida como a fracção de COD presente no efluente XAD-8 a pH≈2, que adsorve na resina XAD-4 e é eluída a pH≈13. Esta fracção pode incluir ácidos orgânicos multifuncionais e ácidos alifáticos com um máximo de 5 átomos de carbono.

A utilização em série das resinas XAD-8 e XAD-4 permite não só a concentração e a extracção da matéria orgânica dissolvida, mas também, e em simultâneo, o fraccionamento da matéria orgânica com base no tamanho molecular dos solutos e em interacções hidrofóbicas e/ou hidrofílicas entre estes e os polímeros das resinas.

Esta segunda metodologia tem sido amplamente adaptada por diversos autores para a extracção de substâncias húmicas de diferentes ambientes aquáticos. Águas do mar costeiras (Esteves *et al.*, 1995), lagoas costeiras com algum teor de salinidade da região da Antárctica (Brown *et al.*, 2004), efluentes de fabrico de pasta Kraft branqueada (Santos *et al.*, 2000) e águas doces (Boerschke *et al.*, 1996; Maurice *et al.*, 2002) são alguns exemplos de trabalhos que adaptaram a metodologia desenvolvida por Aiken *et al.* (1992).

O mecanismo pelo qual os solutos orgânicos ficam adsorvidos nos polímeros das resinas XAD não está ainda totalmente esclarecido. Admite-se que o processo de adsorção envolva forças do tipo de Van der Waals entre os solutos orgânicos e a superfície dos polímeros das resinas (Maggi *et al.*, 1989). De entre os tipos de interacções mais importantes destacam-se as ligações hidrofóbicas e as interacções dipolo-dipolo (Rohm & Hass Co., Summary Bulletin, Setembro 1972; Maggi *et al.*, 1989). As ligações por ponte de hidrogénio também são passíveis de ocorrer como processo de adsorção entre os solutos orgânicos e os polímeros das resinas (Rohm & Hass Co., Summary Bulletin, Setembro 1972).

A aplicabilidade de outros tipos de resinas, em particular das resinas XAD-2, XAD-4 e XAD-7, para a extracção de substâncias húmicas tem sido também avaliada. A resina XAD-7 apresenta problemas de libertação excessiva de monómeros não polimerizados durante os processos de eluição da matéria orgânica adsorvida com NaOH 0,1M (Aiken *et al.*, 1979), não sendo por isso a mais indicada para processos de extracção e/ou purificação da matéria orgânica natural.

No que respeita às resinas XAD-2 e XAD-4, as pequenas dimensões dos poros destas resinas constituem uma desvantagem na extracção das substâncias húmicas,

uma vez que excluem as moléculas de elevado tamanho molecular (Malcolm, 1991). Adicionalmente, estas resinas podem interagir fortemente com as substâncias húmicas ionizadas (Aiken *et al.*, 1979). A existência destas interacções foram explicadas por Aiken *et al.* (1979) através de um fenómeno designado por complexação por transferência de carga. Sucintamente, neste tipo de complexação existe uma molécula dadora, que pode contribuir com um par de electrões, e uma molécula receptora. A molécula dadora pode ser um composto aromático com pares de electrões π disponíveis nas suas orbitais e as moléculas receptoras podem ser fenóis, quinonas e compostos com grupos nitro-. Assim, e devido ao seu carácter aromático, as resinas XAD-2 e XAD-4 poderão actuar como dadores, podendo ocorrer a complexação por transferência de carga entre os polímeros das resinas e alguns componentes aromáticos das substâncias húmicas. Na prática este tipo de interacção traduz-se por uma maior dificuldade na eluição das substâncias húmicas das resinas de estireno-divinilbenzeno e, conseqüentemente, na desvantagem da utilização deste tipo de resinas para a purificação e extracção de substâncias húmicas.

Contudo, a Rohm & Hass Co., fabricantes das resinas Amberlite™ XAD™, cessaram a produção da resina XAD-8 há já alguns anos. Em sua substituição foi introduzida a resina Supelite™ DAX-8. Esta resina apresenta especificações técnicas muito semelhantes às da resina XAD-8. É um polímero macro-reticular de éster acrílico, com diâmetro médio de poro de 225 Å e área superficial de 160 m²/g (Rohm & Hass Co., Product Data Sheet, 2003; www.rohmhass.com, último acesso em Fevereiro 2005). De acordo com Peuravuori *et al.* (2001, 2002b), a resina DAX-8 apresenta uma capacidade para adsorver compostos do tipo húmico ligeiramente superior à da resina XAD-8. Os mesmos autores também verificaram que as fracções obtidas com a resina DAX-8 apresentavam sistematicamente maior conteúdo de estruturas alifáticas do que as fracções obtidas com a resina XAD-8. Contudo, em termos de composição química global, Peuravuori *et al.* (2001, 2002b) consideram que não foram verificadas diferenças significativas entre as fracções de matéria orgânica isoladas por ambos os tipos de resinas.

Posteriormente, Pietrantonio *et al.* (2003), num estudo comparativo entre diferentes tipos de resinas (XAD-8, Amberlite™ XAD-7HP, Amberchrom™ CG71m, CG300m e CG1000s e Supelite™ DAX-8), sugeriram a resina Amberchrom™ CG300m como uma alternativa à resina XAD-8 para a purificação de ácidos fúlvicos extraídos de sedimentos marinhos. Esta resina difere da resina XAD-8 ao nível da área superficial (700 m²/g), do diâmetro médio de poro (300 Å) e da natureza química da

matriz (poliestireno) (Pietrantonio *et al.*, 2003). Os mesmos autores procederam também a estudos da influência da matriz das diferentes resinas durante o processo de eluição com NaOH 0,1M (designados por brancos do processo de eluição). Pietrantonio *et al.* (2003) concluíram da ocorrência de maior risco de contaminação das amostras devido à libertação de monómeros por parte da resina Supelite™ DAX-8. É por isso essencial garantir uma limpeza eficaz desta resina previamente à sua utilização para a purificação e/ou extracção da matéria orgânica natural. O mesmo tipo de comportamento foi também verificado para a resina Amberlite™ XAD-7HP, a qual difere da resina Amberlite™ XAD-7 (Tabela 4.1) ao nível do diâmetro médio de poro (90 Å).

4.3. Metodologia experimental

4.3.1. Lavagem das resinas

Previamente à utilização das resinas Amberlite™ XAD-8 e XAD-4 para a extracção da matéria orgânica solúvel em água das amostras de aerossóis é fundamental a remoção de impurezas e de monómeros não polimerizados existentes nas resinas. A metodologia adoptada para a lavagem das resinas baseou-se na metodologia descrita por Malcolm (1991). Assim, foram efectuados procedimentos de lavagem em Soxhlet com solventes de qualidade analítica na sequência metanol, acetonitrilo e éter etílico, por períodos de 5 dias em cada solvente. Após esta sequência de lavagem, as resinas foram submetidas a uma quarta lavagem em Soxhlet com metanol durante 3 dias e acondicionadas também em metanol e ao abrigo da luz até à sua utilização.

4.3.2. Preparação das resinas XAD-8 e XAD-4 para o procedimento de extracção

Colunas cromatográficas de vidro com capacidade de 15 mL (Figura 4.2) e de 35 mL foram seleccionadas para a montagem experimental das resinas Amberlite™ XAD-8 e XAD-4. Colocou-se lã de vidro na parte terminal de cada coluna cromatográfica e procedeu-se ao seu enchimento com as resinas XAD-8 e XAD-4. As

colunas foram cheias até cerca de 90% da sua capacidade por forma a colocar no topo de cada uma delas outra porção de lã de vidro. O objectivo da utilização da lã de vidro é a de evitar perdas dos polímeros das resinas durante os processos de fixação e de eluição da matéria orgânica. O material da tubagem utilizada foi Teflon, que por ser um material inerte anula possíveis contaminações ou perdas por adsorção da matéria orgânica das amostras. Excepção foi feita com o material dos tubos utilizados nas bombas peristálticas, em que foram utilizados tubos Tygon®.

Após o empacotamento das resinas XAD-8 e XAD-4 nas colunas, aquelas foram sujeitas a lavagem com água Milli-Q para remover o metanol em que estiveram acondicionadas. As resinas foram lavadas com aproximadamente 100 a 150 volumes da coluna em água Milli-Q. A água Milli-Q foi processada no sentido do topo para a base da coluna. Consideraram-se as resinas lavadas quando não foi detectado aumento de absorvância a 250 nm entre a entrada e a saída de água Milli-Q.

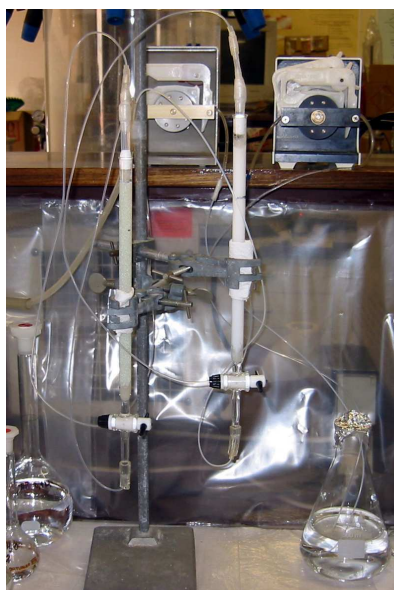


Figura 4.2 Fotografia da montagem experimental das resinas Amberlite™ XAD-8 (à direita) e XAD-4 (à esquerda) em colunas de vidro de 15 mL de capacidade.

Após o metanol ter sido totalmente removido, e para remover eventuais impurezas adsorvidas nos polímeros das resinas e monómeros não polimerizados que se possam libertar durante o processo de lavagem com água, procedeu-se a uma

última lavagem das resinas na sequência NaOH 0,1M, HCl 0,1M e HCl 0,01M. As soluções de NaOH 0,1M e HCl 0,1M foram processadas no sentido da base para o topo da coluna, enquanto que a solução de HCl 0,01M foi processada no sentido contrário. Esta etapa conclui o procedimento de lavagens das resinas, ficando estas prontas para se iniciar o processo de extracção da matéria orgânica dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos.

4.3.3. Extracção e fraccionamento da matéria orgânica dos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos

A Figura 4.3 apresenta um esquema do procedimento de extracção da matéria orgânica presente nos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos.

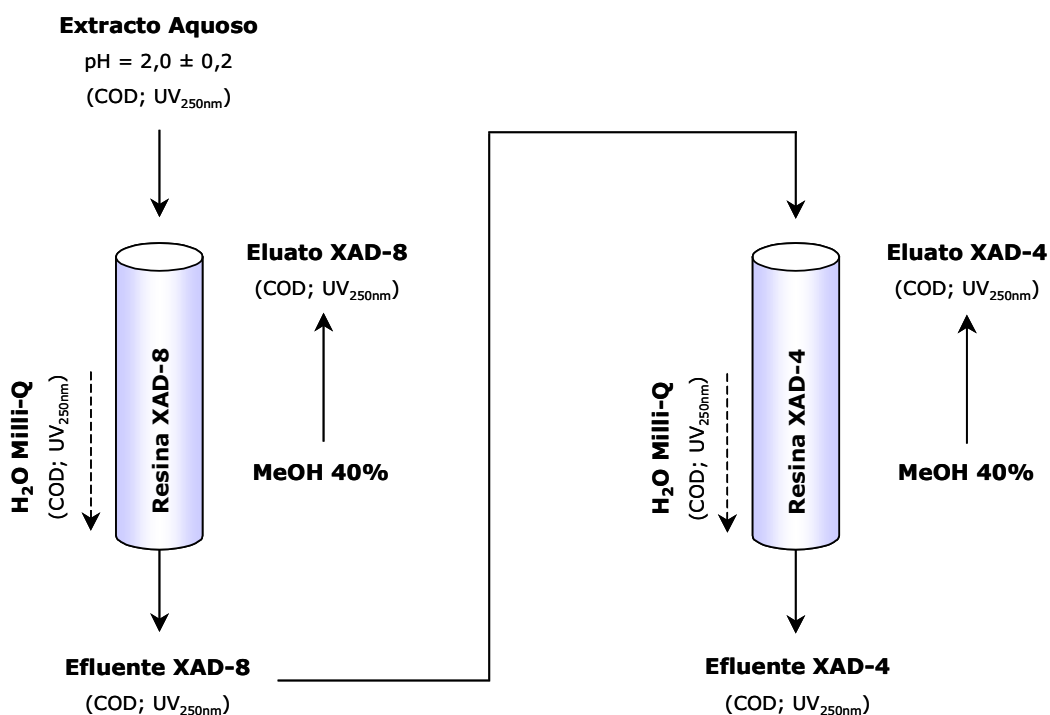


Figura 4.3 Representação esquemática do procedimento de extracção e fraccionamento da matéria orgânica dos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos. As abreviaturas COD e $\text{UV}_{250\text{nm}}$ referem-se a "carbono orgânico dissolvido" e "absorvância a 250 nm", respectivamente.

Os extractos aquosos, previamente acidificados a $\text{pH} = 2.2 \pm 0.2$ com uma solução de HCl 6M, foram bombeados para a coluna contendo a resina XAD-8, no sentido do topo para a base, ao fluxo de 0,8 mL/minuto.

Para cada uma das amostras, o volume de extracto aquoso a ser processado foi determinado experimentalmente através da realização de curvas de fixação (percentagem de absorvância do efluente XAD-8 *versus* volume de extracto fixado (mL)). Para o efeito, durante a primeira etapa de concentração, foram recolhidas alíquotas do efluente XAD-8 com volumes iguais ao volume da coluna. Em cada uma das alíquotas recolhidas foi determinado o valor da absorvância a 250 nm ($\text{UV}_{250\text{nm}}$), o qual foi normalizado para o valor de $\text{UV}_{250\text{nm}}$ inicial do extracto.

A Figura 4.4 exemplifica as curvas de fixação obtidas para cada um dos extractos aquosos processados. É bem patente, que o aumento significativo na percentagem de matéria orgânica retida ocorre a partir de 35 mL do volume de extracto fixado. Após terem sido processados 100 mL, não se verificam diferenças significativas nos valores das percentagens de matéria orgânica retida na resina XAD-8.

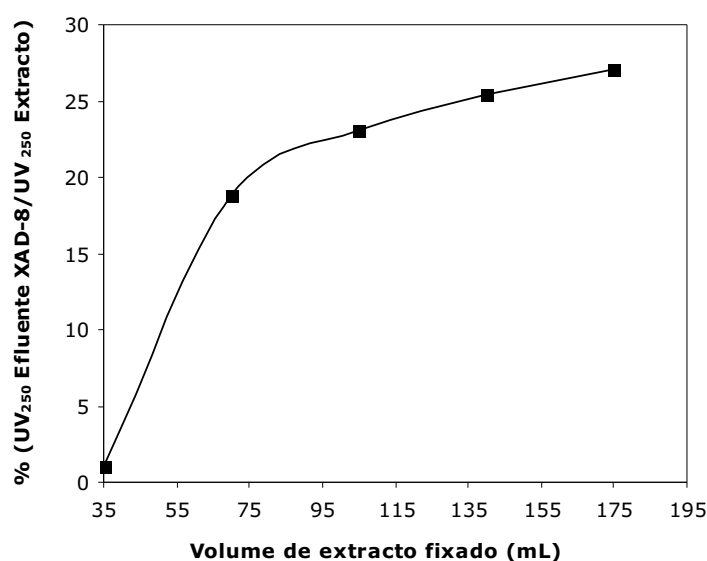


Figura 4.4 Curva de fixação do extracto aquoso de amostras de aerossóis atmosféricos (Moitinhos) em 35 cm³ da resina XAD-8.

No decurso da fixação, verificou-se também que no topo da coluna XAD-8 a resina adquiriu uma tonalidade amarela, consequência da adsorção dos compostos

cromóforos presentes nos extractos aquosos aos polímeros da resina. A fixação continuada dos extractos aquosos evidenciaram a libertação destes compostos cromóforos no efluente da coluna XAD-8. Por forma a reduzir ao mínimo as perdas destas substâncias durante a fixação na resina XAD-8, decidiu-se que o ponto termo da fixação da matéria orgânica nesta resina era determinado pela UV_{250nm} do efluente global da coluna XAD-8, quando este não excedia 25% da absorvância inicial do extracto aquoso. Para um volume de resina de 35 cm^3 o volume de amostra fixado foi de 180 mL, enquanto que para um volume de resina de 15 cm^3 o volume de amostra fixada foi de 50 mL.

O efluente global da coluna XAD-8 foi recolhido e bombeado para uma segunda coluna contendo a resina XAD-4, também no sentido do topo para a base, e ao fluxo de 0,8 mL/minuto, sendo o efluente XAD-4 também recolhido num reservatório.

Após a fixação dos extractos aquosos e dos efluentes XAD-8 nas resinas XAD-8 e XAD-4, respectivamente, procedeu-se à dessalinização da matéria orgânica adsorvida nas resinas. Nesta etapa, é efectuada a eliminação das espécies inorgânicas localizadas nos interstícios dos polímeros das resinas recorrendo à fixação de um volume de água Milli-Q igual ao volume das colunas, com um fluxo 0,8 mL/min. Os efluentes destes processos de dessalinização foram também recolhidos para posterior quantificação das percentagens de perdas de matéria orgânica.

Posteriormente, procedeu-se à contra-eluição dos compostos orgânicos adsorvidos nos polímeros das resinas com uma solução de metanol em água Milli-Q na proporção de 2:3 (MeOH 40%). O volume de solução de MeOH 40% gasto nos processos de contra-eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 foram de, respectivamente, 5 e 4 volumes das colunas. O procedimento de contra-eluição foi realizado ao fluxo de 0,5 mL/min.

Verificou-se, durante o processamento de algumas amostras, que após a eluição da matéria orgânica retida na resina XAD-8, os polímeros do topo da coluna evidenciavam ainda uma coloração amarela. Na tentativa de melhorar a recuperação da matéria orgânica adsorvida nesta resina, efectuou-se uma segunda etapa da eluição com uma solução de metanol em água Milli-Q na proporção de 1:1 (MeOH 50%).

A contabilização das percentagens de recuperação e de perdas de matéria orgânica em cada etapa do procedimento de extracção, foi efectuada através da determinação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido (COD) e de UV_{250nm} das diferentes soluções (ver Figura 4.3). Para a determinação das percentagens de

recuperação da matéria orgânica adsorvida nas resinas, é necessário remover previamente o metanol dos eluatos XAD-8 e XAD-4. Assim, estes eluatos foram evaporados, quase até à secura (volume final do resíduo inferior a 1 mL), num evaporador rotativo a 30°C. Os resíduos dos eluatos XAD-8 e XAD-4 foram redissolvidos em 50 mL e 25 mL de água Milli-Q, respectivamente.

A etapa final do procedimento de extracção consiste na liofilização dos eluatos XAD-8 e XAD-4 das diferentes amostras. Previamente, e para cada amostra, os eluatos de cada uma das réplicas foram reunidos em balões de fundo redondo e congelados em azoto líquido através de rotação num evaporador rotativo. Este procedimento traduz-se na congelação rápida dos eluatos, aumentando a velocidade de liofilização e garantindo a homogeneidade dos resíduos de cada uma das amostras. Os resíduos obtidos foram pesados e acondicionados em excicadores ao abrigo da luz e da humidade.

O procedimento de extracção esquematizado na Figura 4.3 foi repetido para várias alíquotas de cada um dos extractos aquosos. Para a mesma amostra, e entre cada réplica do procedimento de extracção, as resinas XAD-8 e XAD-4 foram lavadas na sequência NaOH 0,1M, HCl 0,1M e HCl 0,001M, ficando prontas para novo procedimento de extracção. Entre procedimentos de extracção de amostras diferentes, as resinas XAD-8 e XAD-4 foram substituídas por resinas lavadas com o ciclo completo de solventes orgânicos (secção 4.3.1).

4.3.4. Ensaios em branco dos processos de eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com soluções de NaOH 0,1M e MeOH 40%

Nos ensaios em branco dos processos de eluição utilizaram-se resinas XAD-8 e XAD-4 lavadas com o ciclo completo de solventes orgânicos (secção 4.3.1) e empacotadas em colunas cromatográficas de 15 mL de capacidade. O procedimento experimental utilizado foi idêntico ao descrito na secção anterior, tendo-se substituído a fixação de amostra pela fixação de uma solução de HCl 0,01M ao fluxo de 0,8 mL/min. Após esta primeira etapa, procedeu-se à dessalinização das resinas, bombeando para cada coluna um volume de água Milli-Q igual ao volume das colunas.

Posteriormente, procedeu-se à contra-eluição de cada resina, utilizando para o efeito soluções de MeOH 40% e de NaOH 0,1M. Os volumes gastos de cada uma das soluções nos processos de contra-eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 foram de,

respectivamente, 3 e 2 volumes das colunas. Após a contra-eluição das resinas com a solução de MeOH 40%, evaporou-se quase até à secura e a 30°C os eluatos num evaporador rotativo, após o que se redissolveu os resíduos obtidos em 20 mL de água Milli-Q. Finalmente, em cada um dos eluatos XAD-8 e XAD-4 resultantes dos ensaios em branco foram determinados os respectivos conteúdos de COD e registados os espectros de UV-Vis.

Foram efectuadas três réplicas dos ensaios em branco para cada uma das soluções de eluição: NaOH 0,1M e MeOH 40%.

4.3.5. Determinação do conteúdo de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação do conteúdo de COD em cada uma das fracções do procedimento de extracção e dos ensaios em branco foi efectuada através do método colorimétrico automatizado descrito detalhadamente na secção 2.2.6 do Capítulo 2.

4.3.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis de cada uma das fracções do procedimento de extracção e dos ensaios em branco foram obtidos na região de comprimento de onda (λ) de 200 a 550 nm num espectrofotómetro Shimadzu Model UV 2101 PC, recorrendo a células de quartzo de 1 cm, 2 cm e de 5 cm de percurso óptico e com uma aquisição de dados de 0,1 em 0,1 nm. A água Milli-Q foi utilizada como branco para subtrair do sinal da amostra.

4.4. Avaliação dos resultados obtidos nos ensaios em branco dos processos de eluição das resinas XAD-8 e XAD-4

O método aplicado neste trabalho (Figura 4.3), para isolar a MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos, consiste numa adaptação do procedimento tradicionalmente aplicado para isolar as substâncias húmicas (SH) de águas naturais (Malcolm, 1991; Esteves *et al.*, 1995; Boerschke *et al.*, 1996; Santos e

Duarte, 1998; Peuravuori *et al.* 1997, 2002b). Tradicionalmente, a contra-eluição das SH retidas nas resinas XAD-8 e XAD-4 é efectuada com uma solução de NaOH 0,1M, directamente para uma coluna de troca catiónica (na forma de H^+). De facto, a não utilização de uma resina de troca catiónica no método representado esquematicamente na Figura 4.3, constitui uma diferença adicional em relação ao procedimento tradicionalmente aplicado para isolar as SH. A outra diferença consiste na utilização da solução de MeOH 40% como solução de contra-eluição, em substituição da solução de NaOH 0,1M.

A utilização da solução de MeOH 40%, como solução de contra-eluição, suscita questões ao nível de uma eventual contaminação da matéria orgânica adsorvida por parte da matriz das resinas durante os processos de contra-eluição. Para avaliar a resposta das resinas à utilização desta solução, foram efectuados ensaios em branco de processos de eluição com soluções de NaOH 0,1M e MeOH 40%. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos, em termos de massa de carbono (em μg C) recuperado das resinas, nas três réplicas dos ensaios em branco.

Resina	NaOH 0,1M (μg C)	MeOH 40% (μg C)
XAD-8	62,3	61,3
	98,3	64,5
	59,6	68,7
XAD-4	55,1	99,5
	70,3	64,5
	53,7	43,3

Tabela 4.2 Massa de carbono (em μg C) recuperada dos ensaios em branco dos processos de contra-eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com soluções de NaOH 0,1M e MeOH 40%.

É notório, que apesar da lavagem exaustiva das resinas XAD-8 e XAD-4, os processos de contra-eluição com as soluções de NaOH 0,1M e de MeOH 40% promovem a hidrólise, e consequente libertação, de monómeros dos polímeros de ambas as resinas. No caso particular da resina XAD-8, verifica-se que a utilização da solução alcalina promove uma maior variabilidade nos valores da quantidade de

carbono recuperado do que a solução de MeOH 40%. No que se refere à resina XAD-4, observa-se uma situação oposta à obtida para a resina XAD-8, com os valores da quantidade de carbono recuperado a apresentarem maior variabilidade quando a contra-eluição é efectuada com uma solução de MeOH 40%. Apesar desta variabilidade, é de salientar que a utilização das soluções de MeOH 40% e de NaOH 0,1M resulta em valores da quantidade de carbono recuperado da mesma ordem de grandeza.

A presença de monómeros hidrolisados das resinas XAD-8 e XAD-4, durante os processos de contra-eluição com MeOH 40% e NaOH 0,1M, foi também confirmada pelos espectros de UV-Vis dos respectivos eluatos, os quais se encontram representados graficamente na Figura 4.5.

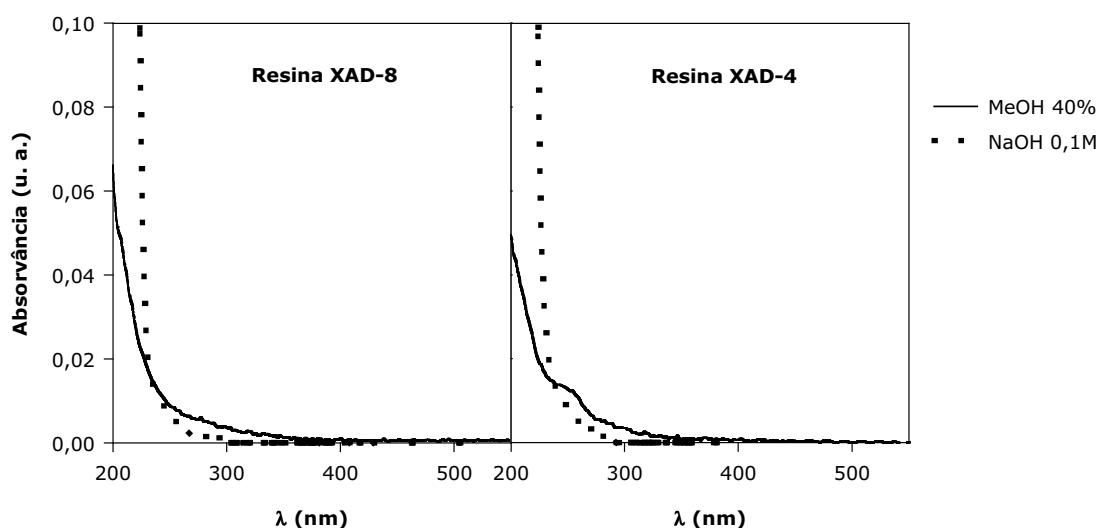


Figura 4.5 Espectros de UV-Vis dos eluatos XAD-8 e XAD-4 obtidos na eluição das resinas XAD-8 e XAD-4 com as soluções de MeOH 40% e NaOH 0,1M.

É notório que, ambas as soluções de MeOH 40% e de NaOH 0,1M promovem a hidrólise de monómeros dos polímeros das resinas, a qual se traduz pelo aumento da absorvância na região dos espectros entre 200 e 300 nm. No caso particular da resina XAD-4, é também visível que o espectro do eluato obtido com a solução de MeOH 40% apresenta um ombro na região de 230 a 270 nm. A absorvância nesta região é normalmente atribuída a transições electrónicas π - π^* de estruturas insaturadas

(Williams e Fleming, 1973; Chin *et al.*, 1994; Peuravuori e Pihlaja, 1997). A existência deste ombro sugere a presença de unidades de estireno-divinilbenzeno (ver Figura 4.1(a)), as quais, de acordo com a Tabela 4.1, constituem a matriz da resina XAD-4.

Para ambas as resinas, verifica-se que a absorvância a 250 nm (UV_{250}) dos eluatos obtidos com a solução de MeOH 40% é cerca de 1,4 a 1,5 vezes superior à UV_{250} dos eluatos obtidos com a solução de NaOH 0,1M. No entanto, para ambas as soluções de eluição, os valores de UV_{250} e as quantidades de carbono dos eluatos XAD-8 e XAD-4 obtidos nos ensaios em branco, são inferiores a 1% dos respectivos valores nos extractos aquosos das amostras de aerossóis atmosféricos. Assim, pode-se considerar insignificante a contribuição da matriz das resinas para a matéria orgânica adsorvida, quando se utilizam as soluções de MeOH 40% ou de NaOH 0,1M como soluções de contra-eluição.

A interpretação efectuada dos resultados obtidos nos ensaios em branco, sugere a solução de MeOH 40% como uma boa alternativa à solução alcalina tradicionalmente aplicada na extracção de SH de águas naturais. Adicionalmente, a aplicação da solução de MeOH 40% como solução de eluição, torna dispensável a utilização de uma resina de troca catiónica, o que é vantajoso do ponto de vista da diminuição do tempo de manipulação e de tratamento das amostras. Note-se ainda que a utilização da solução de NaOH tem sido associada à ocorrência de reacções de hidrólise irreversíveis da matéria orgânica (Aiken, 1988), resultando na obtenção de uma fracção orgânica que não é representativa da matéria orgânica originalmente presente nas amostras.

4.5. Avaliação dos resultados obtidos na extracção da MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos

Uma das principais dificuldades da aplicação de técnicas analíticas avançadas para a caracterização estrutural da MOSA de aerossóis atmosféricos, está associada com os baixos níveis de COSA presente na matéria particulada. Por forma a solucionar este problema, e previamente à extracção da MOSA pela metodologia XAD, optou-se

por agrupar as fracções aquosas extraídas de aerossóis atmosféricos amostrados sob idênticas condições meteorológicas.

Assim, os extractos aquosos extraídos das amostras recolhidas em Moitinhos foram agrupados em sete extractos globais identificados de acordo com os diferentes períodos sazonais: Verão (2002) (V4 a V7), Verão/Outono (V-O15 a V-O18), Outono (O19 a O22), Outono/Inverno (O-I25 a O-I27), Inverno (I28 a I31), Primavera/Verão (P-V49 a P-V51) e Verão (2003) (V54 a V57).

As fracções aquosas das amostras recolhidas no Porto foram também agrupadas de acordo com os mesmos critérios utilizados para agrupar as amostras recolhidas em Moitinhos. Na cidade do Porto, teve-se também o cuidado de considerar que algumas amostras de aerossóis foram recolhidas em simultâneo nas zonas urbana e de fundo de centro urbano. Assim, na zona urbana foram agrupadas os extractos aquosos das amostras PO1 03 e PO1 04, enquanto que na zona de fundo de centro urbano foram agrupadas as amostras PO2 02 e PO2 03.

No decurso da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 aos diferentes extractos aquosos, verificou-se uma grande semelhança entre os espectros de UV-VIS não só dos diversos extractos aquosos, mas também dos efluentes XAD-8, eluatos XAD-8, efluentes XAD-4 e eluatos XAD-4. Assim, e a título exemplificativo, optou-se nesta dissertação por apresentar apenas os espectros de UV-VIS das fracções obtidas no decurso da aplicação da metodologia XAD aos extractos aquosos das amostras de aerossóis de Aveiro, Moitinhos - Verão (2002), Moitinhos - Outono e Porto - zona urbana. Os espectros de UV-Vis obtidos encontram-se representados graficamente na Figura 4.6.

Os espectros de UV-Vis dos extractos aquosos apresentados na Figura 4.6 são análogos aos espectros de substâncias húmicas naturais (Senesi *et al.*, 1989), apresentando absorvâncias que decrescem uniformemente para maiores comprimentos de onda. Contudo, nos espectros dos efluentes XAD-8 e XAD-4 e eluatos XAD-4 é notório um ombro na região do espectro entre 250 nm e 300 nm. A presença desta característica espectral coloca em evidência o carácter operacional do processo de fraccionamento imposto pela resina XAD-8 à MOSA dos extractos aquosos, durante a primeira etapa do processo de concentração (Figura 4.3). Tal como mencionado anteriormente, a absorvância nesta região do espectro é normalmente atribuída a transições electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ de estruturas insaturadas (Williams e Fleming, 1973; Chin *et al.*, 1994; Peuravuori e Pihlaja, 1997).

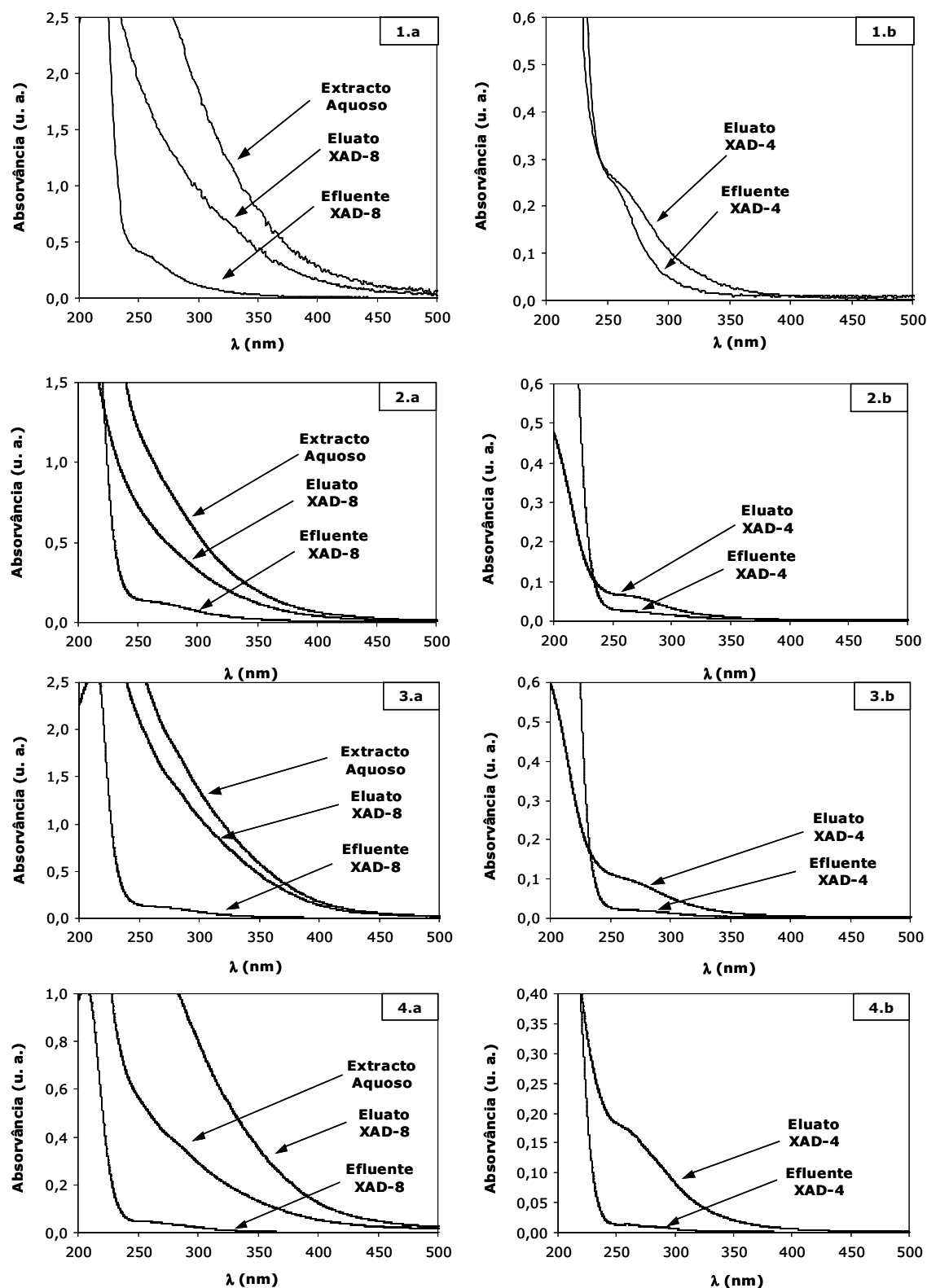


Figura 4.6 Espectros de UV-Vis dos extractos aquosos, efluentes XAD-8 e XAD-4 e eluatos XAD-8 e XAD-4 correspondentes às amostras de aerossóis de Aveiro (1.a e 1.b), Moitinhos (2.a e 2.b – Verão (2002); 3.a e 3.b – Outono) e Porto (4.a e 4.b – zona urbana).

No decurso do processo de extracção, procedeu-se à quantificação das percentagens de retenção e de eluição da MOSA dos extractos aquosos nas resinas XAD-8 e XAD-4. Também se quantificaram as perdas de matéria orgânica nos processos de extracção, eluição e dessalinização, para cada uma das resinas. A Tabela 4.3 apresenta estimativas, expressas em percentagens, da eficiência de retenção da MOSA no sistema de resinas utilizado, bem como os valores relativos à eficiência da eluição da matéria orgânica adsorvida nas resinas. As estimativas apresentadas foram obtidas com base nos valores de COD e de UV_{250} , determinados experimentalmente para cada uma das fracções decorrentes da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 aos diversos extractos aquosos.

Da análise do conjunto de valores apresentados na Tabela 4.3, é de salientar a grande capacidade de adsorção da resina XAD-8, a qual retém cerca de 64% a 82% do COSA presente nos extractos aquosos. Dos restantes 18-36% do COSA total que não fica retido na resina XAD-8, cerca de 12% a 18,4% é adsorvido pelos polímeros da resina XAD-4. No cômputo global, cerca de 4,3% a 18,8% do COSA não é retido pelo sistema de resinas XAD-8/XAD-4, o que coloca em evidência a eficiência deste sistema de extracção na remoção quantitativa da MOSA dos extractos aquosos. No que se refere apenas à resina XAD-4, as estimativas da eficiência de retenção dos componentes orgânicos presentes no efluente XAD-8, mostram que 43-77% destes compostos orgânicos são retidos na resina XAD-4.

A avaliação da eficiência de retenção da MOSA nas resinas por intermédio dos valores de UV_{250} , mostra que 82-96% da matéria orgânica responsável pela UV_{250} é adsorvida na resina XAD-8, enquanto que apenas 3-11% da matéria orgânica presente nos extractos aquosos é retida na resina XAD-4. Da totalidade da matéria orgânica presente nos extractos aquosos responsável pela UV_{250} , verifica-se também que cerca de 1-15% da matéria orgânica não é retida no sistema de resinas utilizado.

No que se refere à eficiência da eluição da matéria orgânica retida no sistema de resinas XAD-8/XAD-4, verifica-se que cerca de 47-62% e 5,3-12% do COSA presente nos extractos aquosos é recuperado com as resinas XAD-8 e XAD-4, respectivamente. Em termos da eficiência de recuperação da matéria orgânica responsável pela UV_{250} , verifica-se que cerca de 63-87,6% e 1,6-6% da matéria orgânica originalmente presente nos extractos aquosos é recuperada com as resinas XAD-8 e XAD-4, respectivamente.

Amostras	Retenção na resina XAD-8		Retenção na resina XAD-4		Não Retido		Eluição da resina XAD-8		Eluição da resina XAD-4	
	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀
Costeira/Urbana	82,1 (±0,2)	89,3 (±0,2)	13,7 (±0,2)	7,2 (±0,1)	4,3 (±0,1)	3,6 (±0,2)	62,0 (±2,0)	78,0 (±3,0)	9,3 (±0,1)	3,0 (±0,1)
Urbano	67,3 (±3,2)	91,6 (±0,4)	13,9 (±4,0)	6,1 (±0,2)	18,5 (±0,7)	2,4 (±0,2)	54,7 (±3,3)	68,6 (±0,1)	5,8 (±1,2)	4,6 (±1,0)
Fundo Urbano	71,1 (±3,9)	91,5 (±0,6)	12,5 (±0,6)	6,4 (±0,1)	16,5 (±3,5)	2,2 (±0,6)	56,2 (±0,2)	69,5 (±6,1)	5,3 (±1,1)	4,8 (±0,1)
Rural – Verão (2002)	75,7 (±2,2)	87,0 (±0,7)	15,7 (±2,3)	9,2 (±1,1)	8,8 (±1,5)	3,8 (±0,8)	55,2 (±2,9)	72,1 (±2,0)	9,7 (±1,6)	4,9 (±0,4)
Rural - Verão/Outono	78,0 (±1,4)	92,0 (±0,7)	12,0 (±1,4)	6,0 (±1,0)	9,0 (±1,5)	3,0 (±1,1)	58,0 (±2,6)	73,0 (±3,2)	8,0 (±1,8)	3,0 (±0,3)
Rural – Outono	75,9 (±3,8)	93,6 (±0,7)	15,9 (±2,6)	5,2 (±2,1)	7,9 (±2,3)	1,2 (±0,2)	54,1 (±7,1)	79,3 (±6,7)	9,3 (±2,0)	3,3 (±1,3)
Rural - Outono/Inverno	68,9 (±1,2)	93,3 (±0,9)	17,6 (±1,7)	5,5 (±0,6)	13,8 (±2,5)	1,3 (±0,3)	53,2 (±2,5)	80,5 (±4,5)	9,6 (±1,0)	3,4 (±0,4)
Rural - Inverno	77,8 (±3,9)	96,0 (±0,8)	14,1 (±1,4)	3,2 (±0,5)	8,0 (±2,8)	0,7 (±0,2)	50,5 (±2,5)	87,6 (±2,3)	6,7 (±0,7)	1,6 (±0,9)
Rural - Primavera/Verão	64,1 (±4,7)	81,7 (±2,9)	18,4 (±1,2)	11,3 (±1,3)	17,5 (±3,9)	7,0 (±1,7)	46,8 (±5,0)	63,3 (±3,9)	12,1 (±1,5)	5,5 (±1,3)
Rural – Verão (2003)	65,3 (±4,7)	82,7 (±3,4)	16,1 (±1,8)	10,0 (±1,5)	18,8 (±3,9)	15,4 (±2,9)	47,7 (±3,7)	65,0 (±2,2)	9,9 (±1,4)	6,0 (±0,9)

Tabela 4.3 Valores médios (± desvio padrão) das percentagens de retenção e de recuperação de COD e de UV₂₅₀ decorrentes da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 à MOSA dos extractos aquosos das diversas amostras de aerossóis atmosféricos.

É ainda de salientar que, aparentemente, os diferentes tipos de amostras não tiveram qualquer influência sobre os valores das estimativas das percentagens de retenção e de eluição de COD e UV_{250} . Ou seja, o método de extracção da MOSA não será o critério mais indicado para distinguir as diferentes amostras de matéria orgânica.

No estudo da eficiência do sistema de resinas XAD-8/XAD-4 para a extracção e fraccionamento da MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos, é fundamental identificar as etapas do procedimento experimental onde poderão ocorrer perdas de matéria orgânica e, simultaneamente, proceder à sua quantificação. No método experimental aplicado neste trabalho, as perdas de matéria orgânica são passíveis de ocorrer durante os processos de dessalinização e de eluição da matéria orgânica retida nas resinas. Na Tabela 4.4 indicam-se as estimativas, expressas em percentagens, das perdas de matéria orgânica decorrentes dos processos de dessalinização e eluição para cada uma das amostras referenciadas na Tabela 4.3.

De acordo com os dados descritos na Tabela 4.4, e em termos de quantidade de COD, as maiores perdas verificaram-se durante o processo de dessalinização. No entanto, a matéria orgânica que é excluída das resinas através deste processo não é responsável pelas maiores perdas de UV_{250} . De facto, verifica-se que a tendência é para que estas ocorram por adsorção irreversível aos polímeros das resinas. Excepção é feita para as amostras recolhidas na zona costeira/urbana e na zona rural, no Verão (2002), Verão (2003) e Inverno.

Uma análise detalhada da Tabela 4.4 mostra que, no que se refere às perdas de matéria orgânica no processo de dessalinização, cerca de 9-17% do COSA é removido da resina XAD-8 durante este procedimento, e que os compostos orgânicos correspondentes são responsáveis por 3,7-8,7% da UV_{250} da MOSA dos extractos aquosos. No que diz respeito à resina XAD-4, verificou-se que 5-7% da matéria orgânica retida é excluída durante o processo de dessalinização com água ultra-pura. É de salientar, que a contribuição desta fracção da matéria orgânica para a UV_{250} da MOSA dos extractos aquosos não excede os 3%.

No que diz respeito às perdas de matéria orgânica por adsorção irreversível aos polímeros das resinas, verifica-se que cerca de 3-10% da matéria orgânica retida na resina XAD-8 ficou permanentemente adsorvida nos polímeros da resina, e que esta é responsável por cerca de 3-19% da UV_{250} da matéria orgânica originalmente presente nos extractos aquosos.

Amostras	Perdas por Adsorção Irreversível				Perdas por Dessalinização			
	Resina XAD-8		Resina XAD-4		Resina XAD-8		Resina XAD-4	
	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀	COD	UV ₂₅₀
Costeira/Urbana	5,1 (±2,0)	2,9 (±2,3)	0,3 (±0,3)	1,7 (±0,1)	15,1 (±0,3)	8,7 (±0,1)	4,9 (±0,2)	3,0 (±0,1)
Urbano	3,5 (±0,7)	19,3 (±0,6)	3,0 (±1,8)	0,9 (±0,1)	9,3 (±1,0)	3,7 (±0,1)	4,9 (±0,3)	0,6 (±0,1)
Fundo Urbano	6,0 (±0,8)	18,2 (±6,5)	2,0 (±1,4)	0,9 (±0,3)	9,2 (±1,0)	3,7 (±0,2)	5,0 (±0,7)	0,7 (±0,1)
Rural – Verão (2002)	7,1 (±3,1)	6,8 (±1,7)	2,5 (±1,8)	1,8 (±0,9)	13,3 (±2,7)	8,1 (±0,4)	4,7 (±1,5)	2,5 (±0,2)
Rural - Verão/Outono	6,0 (±3,1)	13,0 (±2,6)	2,0 (±1,2)	2,0 (±1,1)	14,0 (±0,8)	7,0 (±1,3)	5,0 (±1,5)	1,0 (±0,2)
Rural – Outono	9,9 (±5,5)	9,7 (±7,2)	1,8 (±1,0)	1,2 (±1,0)	12,3 (±2,5)	4,6 (±1,3)	5,2 (±1,2)	0,7 (±0,1)
Rural - Outono/Inverno	2,5 (±2,4)	7,8 (±5,2)	1,5 (±0,8)	1,4 (±0,3)	13,0 (±1,4)	4,8 (±0,4)	7,1 (±1,1)	0,7 (±0,1)
Rural - Inverno	10,2 (±3,6)	3,9 (±2,3)	1,4 (±1,1)	1,1 (±0,5)	17,1 (±7,1)	4,6 (±0,5)	6,2 (±0,4)	0,5 (±0,1)
Rural - Primavera/Verão	5,3 (±4,6)	10,9 (±3,2)	2,9 (±1,0)	3,6 (±0,6)	12,3 (±3,6)	7,5 (±1,6)	5,4 (±1,4)	2,2 (±0,4)
Rural – Verão (2003)	5,2 (±3,3)	10,2 (±1,8)	0,9 (±0,4)	1,9 (±0,7)	12,1 (±3,2)	7,5 (±0,8)	5,7 (±0,8)	2,1 (±0,1)

Tabela 4.4 Valores médios (± desvio padrão) das estimativas, expressas em percentagens, das perdas de COD e de UV₂₅₀ decorrentes dos processos de dessalinização e eluição para cada uma das amostras de MOSA dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos.

Em termos práticos, a adsorção irreversível da matéria orgânica traduz-se numa coloração amarela permanente dos polímeros da resina situados no topo da coluna. Na tentativa de diminuir estas perdas de matéria orgânica, efectuou-se, em algumas amostras, uma segunda etapa da eluição com uma solução de MeOH:H₂O na proporção de 1:1. No entanto, o incremento obtido na percentagem de matéria orgânica recuperada foi pouco expressivo, não tendo ido além dos 3%.

No que diz respeito aos valores das percentagens de perdas de matéria orgânica por adsorção irreversível nos polímeros da resina XAD-4, no cômputo global, estes valores foram estimados num máximo de 3% da MOSA presente nos extractos aquosos.

Da análise efectuada das percentagens de retenção e de recuperação da matéria orgânica no sistema de resinas XAD-8/XAD-4, apresentadas na Tabela 4.3, é bem patente as diferentes estimativas obtidas com base nos valores de COD e de UV₂₅₀. No procedimento de extracção da MOSA na resina XAD-8, verifica-se que as estimativas das percentagens de distribuição e de recuperação da matéria orgânica são superiores quando o conteúdo de matéria orgânica é determinado pelos valores de UV₂₅₀. Já no procedimento de extracção da MOSA na resina XAD-4 verifica-se uma situação oposta, com as estimativas das percentagens de fixação e de eluição a serem superiores quando calculadas através da quantificação do conteúdo de COD.

As diferentes estimativas obtidas com base nos valores de COD e de UV₂₅₀, sugerem que durante o primeiro estágio do procedimento de extracção, ocorre um enriquecimento da fracção XAD-8 em compostos orgânicos com múltiplas ligações insaturadas e onde predomina a conjugação entre as várias orbitais π -ligantes. Neste cenário, a contribuição relativa destes compostos para os valores de UV₂₅₀ será superior do que a verificada para o conteúdo de COD, resultando em maiores valores das percentagens de distribuição e de recuperação da matéria orgânica quando a sua quantificação é efectuada através da UV₂₅₀.

No que se refere à fracção XAD-4, é patente que o conteúdo dos compostos orgânicos cromóforos responsáveis pela UV₂₅₀ é menor do que o verificado na fracção XAD-8. Deste modo, o cálculo das percentagens de retenção e de recuperação da matéria orgânica através da quantificação do conteúdo de COD produzirá estimativas superiores às obtidas com os valores de UV₂₅₀.

Dos resultados apresentados na Tabela 4.3, é bem patente que com o método XAD-8/XAD-4 aplicado neste trabalho se obtém uma fracção da matéria orgânica

altamente representativa da MOSA originalmente presente nas partículas atmosféricas. Contrariamente aos mecanismos descritos na literatura para a extracção da MOSA de aerossóis (Varga *et al.*, 2001; Andracchio *et al.*, 2002), os quais assentam exclusivamente no carácter hidrofóbico e ácido da matéria orgânica, o princípio inerente ao método XAD-8/XAD-4 baseia-se no tamanho molecular dos diversos componentes orgânicos, em conjunto com mecanismos de adsorção (como por exemplo, as ligações dipolo-dipolo e as forças do tipo de Van der Waals) entre os compostos orgânicos e os polímeros das resinas.

Na metodologia apresentada por Andracchio *et al.* (2002), o fraccionamento da matéria orgânica adsorvida numa resina XAD-2, foi efectuado através da utilização sucessiva de diferentes soluções de eluição (HCl 0,01M, MeOH, NH₃ 0,1M).

Varga *et al.* (2001), também com um sistema de extracção em fase sólida, cuja fase estacionária é constituída à base de sílica, sugerem a variação dos valores de pH das amostras durante as várias etapas do procedimento de extracção de forma a obterem, simultaneamente, um fraccionamento da matéria orgânica. Em alternativa, estes autores também sugerem um procedimento muito semelhante ao efectuado neste trabalho apenas com a resina XAD-8. Apesar dos resultados da eficiência de retenção e de recuperação de COSA serem comparáveis para ambos os procedimentos, a metodologia proposta por Varga *et al.* (2001) descarta a possibilidade de isolar os compostos orgânicos considerados mais hidrofílicos presentes nos extractos aquosos dos aerossóis. Em contrapartida, o método XAD-8/XAD-4 aplicado permite extrair, por intermédio da resina XAD-4, esta fracção orgânica, o que constitui uma vantagem sobre as restantes metodologias.

Comparativamente aos métodos apresentados por Varga *et al.* (2001) e Andracchio *et al.* (2002), o método XAD-8/XAD-4 apresenta também um menor número de etapas, reduzindo ao mínimo a manipulação da amostra. Adicionalmente, um fraccionamento da matéria orgânica assente na respectiva gama de tamanhos moleculares e em diversos mecanismos de adsorção, evita a utilização de diferentes tipos de solventes, preservando ao máximo as propriedades físico-químicas da matéria orgânica em estudo.

Finalmente, é de salientar que a liofilização dos eluatos XAD-8 e XAD-4 constitui uma vantagem do método XAD. A obtenção das fracções da MOSA no estado sólido permite que estas sejam acondicionadas por longos períodos de tempo com vista a uma futura caracterização química detalhada. A Figura 4.7 apresenta duas fotografias ilustrativas do aspecto dos eluatos XAD-8 após o processo de liofilização.

Estas fracções correspondem aos extractos aquosos das partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos no período do Outono e na cidade do Porto (zona urbana). Note-se a diferença entre as duas amostras, em que as fracções XAD-8 das amostras recolhidas no Porto apresentam um aspecto de óleo, enquanto que as fracções XAD-8 das amostras recolhidas em Aveiro e em Moitinhos, e da qual a fotografia da Figura 4.7(a) é representativa, apresentam-se sob a forma de pós.



(a)



(b)

Figura 4.7 Fotografias dos eluatos XAD-8, após liofilização, das fracções aquosas dos aerossóis atmosféricos recolhidos no **(a)** meio rural (Moitinhos) no período do Outono e na **(b)** cidade do Porto.

É ainda de destacar, que as diferenças no estado físico das amostras, evidenciadas na Figura 4.7, bem como as diferentes quantidades de cada uma das fracções obtidas após liofilização, condicionaram a aplicação das diversas técnicas analíticas para a caracterização estrutural detalhada da matéria orgânica. Contudo, este assunto será discutido em detalhe no Capítulo 5, dedicado à caracterização espectroscópica da MOSA das várias amostras de partículas atmosféricas.

A título informativo indicam-se na Tabela 4.5 as quantidades obtidas, por pesagem, dos resíduos sólidos de cada uma das fracções XAD-8 e XAD-4 das diversas amostras, após liofilização.

Amostras	Fracção XAD-8 (mg)	Fracção XAD-4 (mg)
Costeira/Urbana	13,3	n.d.
Urbano	n.d.	n.d.
Fundo Urbano	n.d.	n.d.
Rural – Verão (2002)	53,1	8,2
Rural - Verão/Outono	60,8	n.d.
Rural – Outono	86,4	13,8
Rural - Outono/Inverno	41,8	n.d.
Rural - Inverno	203,3	n.d.
Rural - Primavera/Verão	56,8	7,9
Rural – Verão (2003)	49,2	7,6

Tabela 4.5 Quantidades (em mg) dos resíduos sólidos de cada uma das fracções XAD-8 e XAD-4 das diversas amostras, após liofilização. “n.d.” refere-se a “não determinado”.

4.6. Conclusões

A aplicação de um sistema de resinas XAD-8 e XAD-4, em série, aos extractos aquosos das diversas amostras de partículas atmosféricas permitiu formular as seguintes conclusões:

- o método aplicado permite efectuar uma extracção quantitativa da matéria orgânica dissolvida nos extractos aquosos e, simultaneamente, fraccionar essa matéria orgânica em duas fracções: eluato XAD-8 e eluato XAD-4;
- 64% a 82% do COSA presente nos extractos aquosos é retido na resina XAD-8, enquanto que 12% a 18,4% do COSA é adsorvido pelos polímeros da resina XAD-4;

- as fracções XAD-8 e XAD-4, recuperadas das resinas com uma solução de MeOH 40%, são representativas de, respectivamente, 47-62% e de 5,3-12% do COSA originalmente presente nos extractos aquosos;
- em relação à média de CO de cada conjunto de amostras de aerossóis, e no caso das amostras recolhidas em Moitinhos, a fracção XAD-8 representa 20-27% do CO, enquanto que a fracção XAD-4 representa 2,8-6,8% do CO;
- no caso das amostras recolhidas no Porto na zona urbana e de fundo de centro urbano, a fracção XAD-8 representa 17-24% da média de CO presente nas partículas atmosféricas, enquanto que a fracção XAD-4 representa 1,8-2,3% do CO. Na amostra recolhida em Aveiro, verifica-se que as fracções XAD-8 e XAD-4 representam 39,7% e 6% do CO, respectivamente;

Aliada à extracção e fraccionamento da MOSA presente nos extractos aquosos, o método aplicado neste trabalho inclui uma etapa de dessalinização. Esta etapa tem como objectivo a remoção de espécies inorgânicas interferentes com a aplicação de técnicas analíticas avançadas para a caracterização estrutural da matéria orgânica. Contudo, verifica-se durante este processo que os compostos orgânicos fracamente adsorvidos nos polímeros das resinas são removidos em conjunto com as espécies inorgânicas. No caso particular da resina XAD-8, onde se verificaram as maiores perdas de COSA por dessalinização, conjectura-se que esta fracção seja representada por moléculas pequenas altamente polares que são retidas juntamente com os compostos da fracção XAD-8.

Os diferentes perfis de distribuição e de recuperação da matéria orgânica nas resinas XAD-8 e XAD-4, obtidos por quantificação dos valores de COD e de UV₂₅₀, coloca em evidência a importância da escolha do parâmetro de quantificação mais adequado para avaliar a eficiência de qualquer metodologia de extracção e de fraccionamento de matéria orgânica.

Caracterização espectroscópica da MOSA de aerossóis atmosféricos

Capítulo 5

5.1. Introdução

O estudo da composição da matéria particulada, efectuada no Capítulo 3, permitiu concluir não só da importância da MOSA na massa das partículas atmosféricas, mas também do perfil de variação temporal e regional da sua concentração mássica. Estas ilações suscitam a hipótese de que a estes perfis de variação poderão estar associadas diferenças nas propriedades estruturais da MOSA. Indubitavelmente, o método de extracção da MOSA com recurso à utilização de um sistema de resinas XAD-8 e XAD-4, em série, permitiu transpor as dificuldades da aplicação de técnicas analíticas avançadas para a caracterização estrutural da MOSA presente nos aerossóis atmosféricos.

Neste capítulo irão ser apresentados e discutidos detalhadamente os resultados da caracterização estrutural das fracções da MOSA obtidas através do método XAD. As técnicas aplicadas incluem a Análise Elementar, Análise Termogravimética, e as Espectroscopias de Ultravioleta-Visível (UV-Vis), de Fluorescência Molecular (FM), de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) e de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido (RMN de ^{13}C).

Tal como referido no Capítulo 4, as quantidades obtidas, após liofilização, de cada uma das fracções XAD-8 e XAD-4 condicionaram a aplicação das diversas técnicas analíticas para a caracterização estrutural detalhada da matéria orgânica. Assim, para as fracções de MOSA dos aerossóis recolhidos nas zonas urbanas, de fundo de centro urbano e suburbana costeira, apenas foi possível obter informação qualitativa com base nas espectroscopias de UV-Vis e de FM. No caso particular da amostra suburbana costeira, foi também possível aplicar a técnica de FTIR para avaliar dos diferentes grupos funcionais presentes na fracção mais hidrofóbica (XAD-8) da MOSA.

No que se refere às fracções da MOSA dos grupos de amostras seleccionados na zona rural, foram apenas objecto de caracterização as fracções XAD-8, tendo-se aplicado todas as técnicas analíticas anteriormente referidas.

5.2. Metodologia experimental

5.2.1. Análise Termogravimétrica

Para o estudo da degradação térmica de cada uma das fracções XAD-8 da MOSA das amostras na zona rural, foi utilizado um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, acoplado a um computador através de uma interface Shimadzu TA-50WS1.

Na análise de cada uma das fracções foram utilizados cerca de 2 mg de material, o qual foi colocado num cadinho de platina. Este material foi sujeito a um programa de temperaturas que teve em conta o estudo da degradação térmica e a determinação do conteúdo de humidade e de cinzas de cada uma das fracções. Assim, este programa de temperaturas é constituído por três rampas de aquecimento à razão de 10°C/minuto, com tempos de espera à temperatura final de cada patamar: 60 minutos a 60°C, 60 minutos a 100°C e 30 minutos a 750°C. O conteúdo de humidade foi determinado como correspondendo à perda de massa após os 60 minutos a 60°C, enquanto que o conteúdo de cinzas foi quantificado como correspondendo à massa de material remanescente após 30 minutos a 750°C. Os produtos voláteis desenvolvidos durante a degradação térmica das amostras foram arrastados com uma corrente oxidante de ar K, ao caudal de 20 mL/minuto.

Foram também introduzidas correcções aos cálculos dos conteúdos de humidade e de cinzas. Para o efeito, foram efectuados 12 ensaios em branco ao longo do período de realização das análises termogravimétricas, utilizando para isso os cadinhos de platina vazios. Os valores médios das massas dos brancos às temperaturas de 60°C e de 750°C foram utilizados como correcções para a humidade e cinzas.

5.2.2. Análise Elementar

Em cada uma das fracções XAD-8 da MOSA das amostras na zona rural, foram determinados os conteúdos dos elementos mais representativos. Nomeadamente, foi efectuada a determinação dos conteúdos dos elementos carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S) num analisador elementar LECO CHNS-932. O conteúdo de oxigénio (O) foi determinado por diferença através da Equação (5.1),

$$\% O = 100\% - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad \text{Equação (5.1)}$$

É de salientar que a massa de cada uma das fracções, pesada previamente à realização da análise elementar, inclui humidade e cinzas. Assim, as percentagens de cada um dos elementos C, H, N e S, em relação à massa de amostra utilizada, vêm afectadas de um erro por defeito. No caso do elemento H, é também necessário contabilizar a contribuição da humidade para o conteúdo deste elemento. Assim, para proceder à correcção destas percentagens foram aplicadas, no caso do C, N e S, a Equação (5.2), e no caso do H, a Equação (5.3),

$$\%Corrigida (C; N; S) = \frac{\% Determinada}{100 - (\% Humidade + \% Cinzas)} \quad \text{Equação (5.2)}$$

$$\%Corrigida (H) = \frac{\% Determinada - (\% Humidade \times 0,1119)}{100 - (\% Humidade + \% Cinzas)} \quad \text{Equação (5.3)}$$

5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Para o registo dos espectros de infravermelho das diversas amostras de MOSA dos aerossóis foram utilizadas duas metodologias diferentes: o método tradicional de preparação das amostras com brometo de potássio (FTIR – pastilhas de KBr), e um segundo método em que não é exigida qualquer preparação da amostra e a aquisição dos espectros é efectuada com recurso a um sistema de ATR (sigla inglesa de *Attenuated Total Reflectance*) (FTIR-ATR).

No método tradicional, os espectros de FTIR foram registados num espectrómetro de FTIR Magna 550, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e a acumulação de 100 interferogramas. O compartimento da amostra foi purgado com azoto durante 10 minutos antes da obtenção de cada espectro. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (0,8 mg de amostra por 50 mg de KBr).

Os espectros de FTIR-ATR foram registados num espectrómetro de FTIR Bruker IFS 55 com acessório Golden Gate (sistema de ATR de reflexão única). A resolução utilizada foi também de 4 cm⁻¹ e foram acumulados 128 interferogramas.

5.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido (RMN de ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^{13}C das fracções XAD-8 da MOSA das amostras seleccionadas na zona rural foram registados num espectrómetro de RMN Bruker Avance-500 a 100.61MHz, utilizando um rotor de 4 mm e rotação no ângulo mágico à frequência de 7kHz. O tempo de contacto foi de 1,5 ms, o tempo de repetição de 5 s e a duração do impulso de 90° aplicado aos prótons foi de 3,5 μs . Os desvios químicos (δ), expressos em partes por milhão (ppm), estão definidos relativamente ao sinal externo do tetrametilsilano (TMS).

5.2.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Foram preparadas soluções de cada uma das amostras com concentrações de COD na gama de 5 a 7 mg L^{-1} em solução de HCl 10^{-4}M .

Os espectros de UV-Vis de cada uma das amostras foram obtidos na região de 200 a 500 nm num espectrofotómetro Shimadzu Model UV 2101 PC, recorrendo a células de quartzo de 1 cm e de 2 cm. A solução de HCl 10^{-4}M foi utilizada como branco para subtrair do sinal da amostra.

5.2.6. Espectroscopia de Fluorescência Molecular Tridimensional (FM-3D)

A espectroscopia de FM-3D permite ter uma visão global das características fluorescentes da amostra de acordo com três variáveis: comprimento de onda de emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), comprimento de onda de excitação ($\lambda_{\text{excitação}}$) e intensidade de fluorescência.

Foram preparadas soluções de cada uma das amostras com concentrações de COD na gama de 2 a 3 mg L^{-1} em solução de HCl 10^{-4}M . Os espectros de FM-3D foram produzidos a partir do registo individual de 20 espectros de emissão, na gama de 220 a 510 nm, em incrementos de $\lambda_{\text{excitação}}$ fixos de 10 nm no intervalo de 210 a 400 nm. Os espectros de emissão foram registados num espectrofotómetro JASCO Model FP-770, tendo-se utilizado uma célula de quartzo de 1 cm de percurso óptico, velocidade de varrimento de 100 nm/minuto com aquisição de dados de 0,5 em 0,5 nm e fendas de emissão e de excitação de 10 nm. A solução de HCl 10^{-4}M foi também utilizada como branco para subtrair do sinal da amostra.

5.3. Avaliação dos resultados obtidos na análise termogravimétrica da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios das massas de 12 ensaios em branco da análise termogravimétrica. Dos valores apresentados é bem patente as variações nos valores médios das massas às temperaturas de 60°C, 100°C e 750°C. As alterações na temperatura da atmosfera que circunda o cadinho de platina durante a análise, bem como a corrente do gás ar K, serão as principais causas para as variações dos valores da massa registados às diferentes temperaturas.

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos para as percentagens de perda de massa a 60°C e a 100°C e percentagem de cinzas a 750°C, em cada uma das fracções XAD-8 da MOSA dos aerossóis. Os valores obtidos para cada uma das amostras foram corrigidos com os resultados obtidos nos ensaios em branco.

Branco	Massa inicial (mg)	Massa a 60°C (mg)	Massa a 100°C (mg)	Massa a 750°C (mg)
Média	0,000	0,0366 ($\pm 0,0033$)	0,0480 ($\pm 0,0042$)	0,1104 ($\pm 0,0099$)

Tabela 5.1 Valores médios (\pm desvios padrão) das massas de 12 ensaios em branco às temperaturas de 60°C, 100°C e 750°C.

Amostra	Perda de massa a 60°C (%)	Perda de massa a 100°C (%)	Cinzas a 750°C (%)
Verão (2002)	5,9	9,9	8,3
Verão/Outono	6,0	9,6	11,3
Outono	1,7	4,4	6,0
Outono/Inverno	4,6	7,1	12,4
Inverno	3,4	6,9	3,9
Primavera/Verão	4,1	6,8	4,6
Verão (2003)	4,5	6,5	8,6

Tabela 5.2 Percentagens de perda de massa e percentagem de cinzas da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos.

Os resultados expressos na Tabela 5.2 mostram que, de um modo geral, as amostras de matéria orgânica perdem maior quantidade de massa a 100°C do que a 60°C. De acordo com Piccolo e Stevenson (1994), o aquecimento de amostras de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos a 100°C durante um período entre 2 horas a 7 dias origina a decomposição de grupos carboxílicos presentes nessas amostras.

Devido à probabilidade de a perda de massa a 100°C poder também contabilizar alguma forma de degradação térmica da matéria orgânica, as correcções das percentagens dos elementos C, H, e N (a efectuar na secção 5.4) nas amostras, tiveram apenas em consideração os valores de perda de massa a 60°C como estimativa do conteúdo de humidade das amostras.

No que se refere ao conteúdo em cinzas das amostras, estas variam na gama de 4-12%. Estes valores são superiores aos registados para amostras de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos de águas naturais (Santos e Duarte, 1998; Peuravuori *et al.*, 2001; Maurice *et al.*, 2002), mas encontram-se na gama dos valores obtidos para amostras de ácidos húmicos e fúlvicos de ambientes sedimentares (Giovanela *et al.*, 2004). Em ambos os casos, as amostras de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos foram extraídas com o procedimento XAD tradicionalmente recomendado para a extracção de substâncias húmicas.

No Capítulo 3 foi constatado que mais de 50% da massa das partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos é constituída por espécies inorgânicas. Considerando que uma ampla fracção destas espécies é dissolvida em conjunto com a matéria orgânica aquando da extracção com água, os resultados obtidos para o conteúdo de cinzas da MOSA, sugerem que o método de extracção aplicado é eficaz na remoção dos componentes inorgânicos da MOSA.

A análise dos termogramas, nomeadamente da primeira derivada da curva que traduz a variação da massa da amostra em função da temperatura, permitiu retirar algumas ilações qualitativas e quantitativas acerca da degradação térmica da MOSA das partículas atmosféricas. É ainda de salientar, que tanto quanto é permitido ter conhecimento, não há registos na literatura referentes à aplicação deste tipo de análise a amostras de matéria orgânica de aerossóis atmosféricos.

As evidências de que este tipo de matéria orgânica partilha algumas semelhanças estruturais com as substâncias húmicas aquáticas (Havers *et al.*, 1998; Decesari *et al.*, 2000; Krivácsy *et al.*, 2000; Kiss *et al.*, 2002), ditaram a realização de análises de degradação térmica de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos de referência

(Rio Swansee; ácidos húmicos - ref. 1S101H; ácidos fúlvicos - ref. 1S101F) da IHSS (sigla inglesa de *International Humic Substances Society*), cujos resultados foram comparados com os obtidos para as amostras de MOSA dos aerossóis.

Na Figura 5.1 estão representados os termogramas e as respectivas primeiras derivadas, referentes às amostras de MOSA dos aerossóis, bem como dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência.

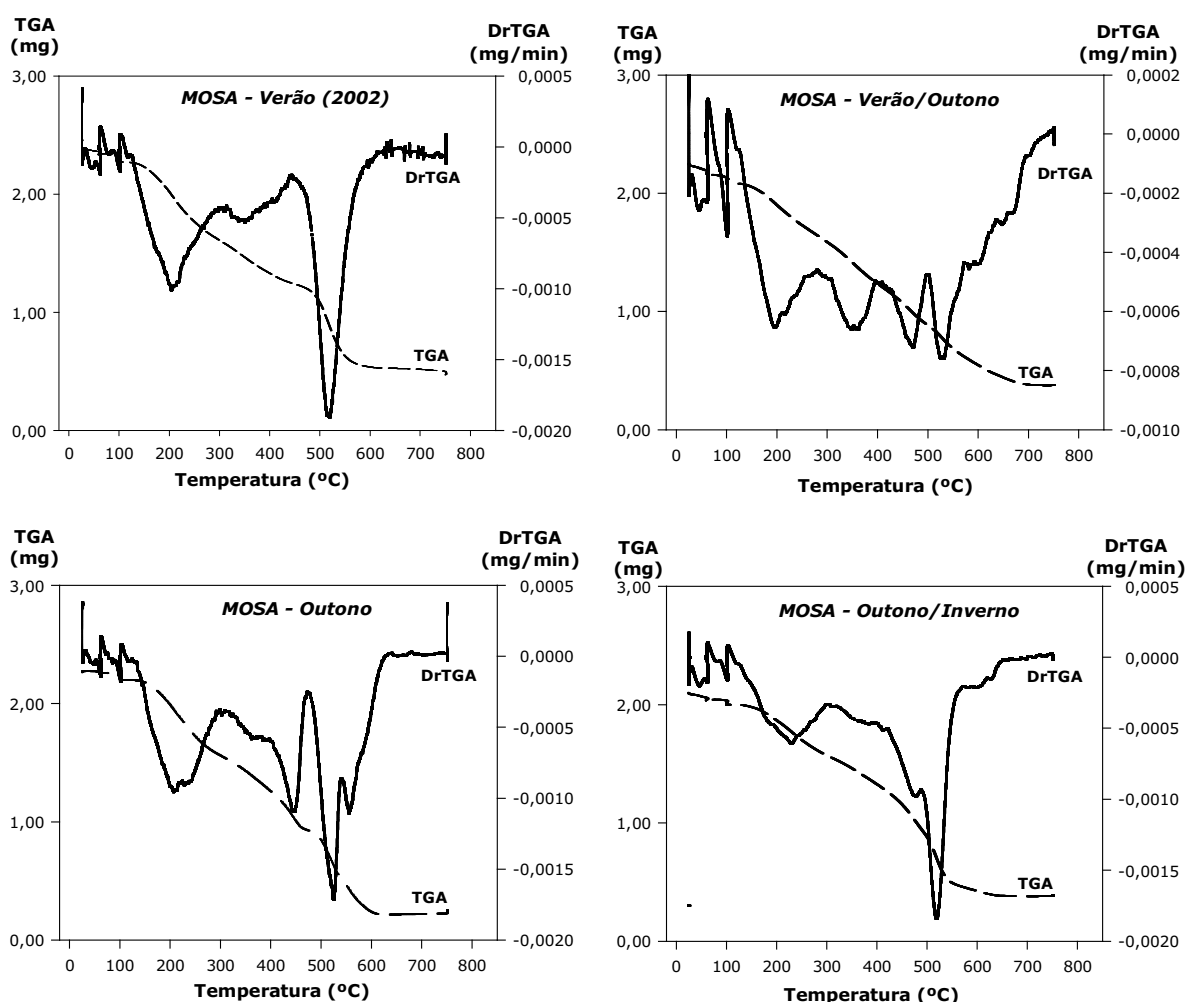


Figura 5.1 Termogramas (TGA) e respectivas primeiras derivadas (DrTGA) da MOSA das amostras de aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) da amostra de referência (Rio Swansee).

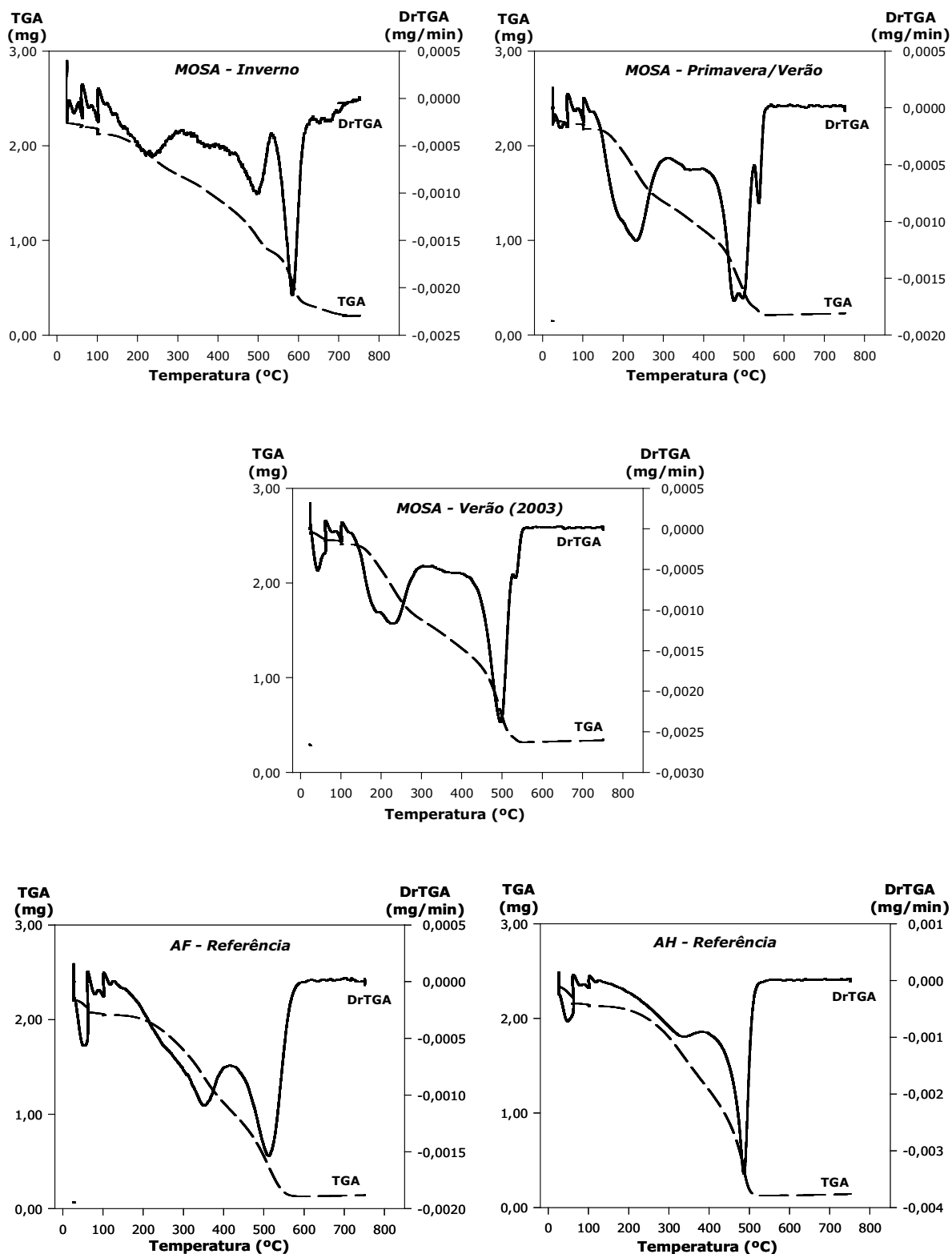


Figura 5.1 (Continuação).

Na Figura 5.1 são bem patentes as diferenças no comportamento térmico exibido pela MOSA dos aerossóis e o apresentado pelas amostras de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos de referência. As representações gráficas das derivadas das curvas termograviméticas das amostras de MOSA, revelam a existência de vários picos de degradação térmica a diferentes temperaturas, sendo possível distinguir entre três a seis picos. No caso das amostras de ácidos fúlvicos e de ácidos húmicos de referência, as derivadas das curvas termogravimétricas exibem apenas dois picos de degradação térmica, o que sugere um menor grau de heterogeneidade das amostras de substâncias húmicas de referência em relação à matéria orgânica dos aerossóis.

As derivadas das curvas termogravimétricas mostram que, no geral, as amostras exibem uma perda progressiva de massa na gama de temperaturas de 50-150°C, a qual poderá ser representativa da evaporação de moléculas de água adsorvidas na matéria orgânica, em conjunto com alguma forma de decomposição térmica da matéria orgânica. No entanto, para temperaturas superiores a 150°C, é possível distinguir entre duas a três zonas de picos de velocidade de degradação, estando os seus máximos posicionados em diferentes intervalos de temperaturas. A Figura 5.2 sistematiza, para as diferentes amostras de matéria orgânica, as percentagens de perdas de massa em função da temperatura a que ocorrem os máximos de decomposição térmica.

Os máximos dos picos de degradação térmica da primeira zona (zona A), característicos apenas das amostras de MOSA dos aerossóis, ocorrem no intervalo de temperaturas de 180 a 250°C, correspondendo a degradações da ordem de 11 a 30% da amostra original. É também de salientar que, neste intervalo de temperaturas, a MOSA das amostras de Outono, Primavera/Verão e de Verão (2003) apresentam dois picos de degradação que, no caso da amostra de Outono, ocorrem às temperaturas de 210°C e de 236°C e estão ambos associados a perdas de massa da amostra da ordem dos 14,4%. No que se refere à amostra de Primavera/Verão, verifica-se que os dois picos de degradação ocorrem às temperaturas de 188°C e 234°C, correspondendo a perdas de massa da ordem de 11,6% e de 23,4%, respectivamente. Na amostra de Verão (2003), os dois picos de degradação ocorrem às temperaturas de 190°C e de 229°C, correspondendo a degradações da ordem de 11% e 21,3%, respectivamente.

De todas as amostras de MOSA dos aerossóis que apresentam máximos de decomposição térmica na zona A, a amostra de Verão (2002) exhibe a maior percentagem de decomposição térmica, da ordem dos 30%, que ocorre à temperatura de 205°C. É também de destacar que, de um modo geral, a MOSA das diversas amostras de aerossóis contém uma componente orgânica termicamente mais lábil que

os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, os quais apenas apresentam máximos dos picos de degradação a temperaturas superiores a 300°C.

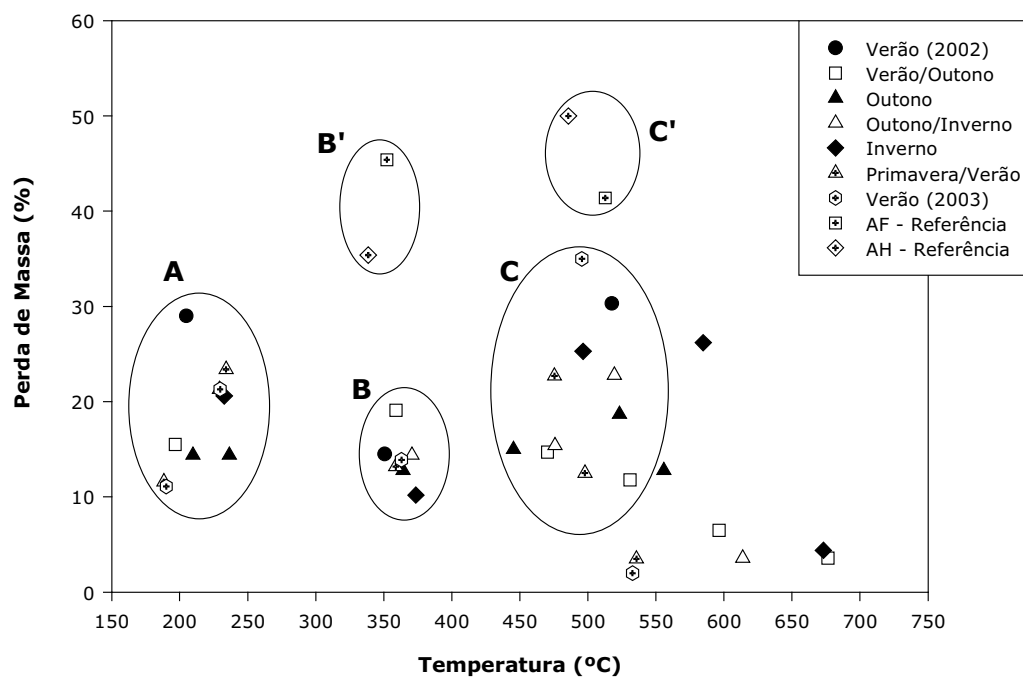


Figura 5.2 Percentagens de perda de massa da MOSA dos aerossóis e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swansee, em função da temperatura.

O segundo conjunto de picos de degradação, posicionado na zona B da Figura 5.2, ocorre no intervalo de temperaturas de 338°C a 374°C e está associado a degradações da ordem de 10 a 45,4% da amostra original. A análise da Figura 5.2 permite constatar que todas as amostras de matéria orgânica, incluindo os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência (zona B'), contém componentes orgânicos que se degradam neste intervalo de temperaturas. Contudo, as amostras de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência têm uma percentagem relativamente maior em componentes que se degradam no intervalo de temperaturas de 338°C a 374°C, do que as amostras de MOSA. De facto, em termos quantitativos, verifica-se que as percentagens de perdas de massa das amostras de MOSA são da ordem de 10 a 19%, enquanto que os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Rio Swansee apresentam degradações da ordem de 35,4 e 45,4% da sua massa, respectivamente.

De acordo com estudos publicados na literatura para substâncias húmicas (Ioselis *et al.*, 1985; Campanella e Tomassetti, 1990; Ibarra *et al.*, 1994; Peuravuori

et al., 1999; Pietro e Paola, 2004), a degradação da matéria húmica a temperaturas inferiores a 400°C está geralmente associada à decomposição de grupos carboxílicos, grupos carbonilo e funções álcool, bem como grupos fenólicos, grupos metilo e metileno. Existem também registos que referem que nesta gama de temperaturas ocorre a perda de insaturação e a quebra de ligações C-O de polissacarídeos (Campanella e Tomassetti, 1990). As estruturas aromáticas policíclicas revelam-se também termo-resistentes nesta gama de temperaturas (Campanella e Tomassetti, 1990).

Para temperaturas superiores a 400°C, a decomposição térmica das amostras de MOSA resulta em picos de degradação mais bem definidos do que os verificados para temperaturas mais baixas. Contudo, é bem patente que o número de máximos de picos de degradação é muito superior ao verificado para temperaturas inferiores a 400°C. Assim, no intervalo de temperaturas de 440°C a 520°C (zona C) localiza-se o terceiro conjunto de picos de degradação onde se decompõe cerca de 12,5 a 35% da MOSA. Do conjunto destas amostras, verifica-se que a matéria orgânica correspondente à amostras de Verão (2002) e Verão (2003) degrada-se quase na sua totalidade, exibindo percentagens de perdas de massa da ordem de 30% (a 518°C) e 35% (a 496°C), respectivamente. Estes valores são apenas ultrapassados pelas percentagens registadas para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Rio Swanee (zona C'), os quais também apresentam uma degradação quase completa nesta gama de temperaturas. Em termos quantitativos, a perda de massa registada para os ácidos fúlvicos é da ordem de 41,4% (a 513°C), enquanto que para os ácidos húmicos verifica-se uma degradação da ordem de 50% (a 486°C) da matéria orgânica.

É ainda de salientar que, à excepção da amostra de Verão (2002), as restantes amostras de MOSA apresentam componentes termicamente resistentes, cuja degradação ocorre a altas temperaturas (520°C a 673°C). Em termos quantitativos, verifica-se uma degradação entre 2 a 26% da amostra original. A amostra de Verão (2003) é aquela que apresenta a menor taxa de degradação, apenas 2% (a 533°C), enquanto que a amostra de Inverno perde 26% da sua massa à temperatura de 585°C. Igualmente, é também de registar que as amostras de Verão/Outono e de Inverno apresentam as componentes mais termo-resistentes de todas amostras, os quais se degradam às temperaturas de 676°C e 673°C, respectivamente. Contudo, estas fracções são menos significativas em termos quantitativos, correspondendo a degradações da ordem de 3,6% e 4,4%, respectivamente.

De acordo com Ibarra *et al.* (1994), com o aumento da temperatura há uma maior propensão para que as estruturas aromáticas evidenciem uma diminuição

progressiva do seu grau de substituição, produzido pela remoção de grupos funcionais e de cadeias alifáticas do seu núcleo aromático e com o consequente aumento do conteúdo de hidrogénios aromáticos, bem como um aumento progressivo do seu grau de condensação. Deste modo, os picos de degradação que ocorrem a temperaturas superiores a 400°C estão geralmente associados com a decomposição de estruturas aromáticas substituídas (Peuravuori *et al.*, 1999; Kucerik *et al.*, 2004). Existem também registos que referem a possibilidade da decomposição de longas cadeias alifáticas nesta gama de temperaturas (Peuravuori *et al.*, 1999), bem como da ocorrência de reacções de degradação térmica de algumas estruturas cíclicas, contendo átomos de azoto e de carbono, no intervalo de temperaturas de 480-550°C (Kucerik *et al.*, 2004).

Esteves e Duarte (1999), utilizando um programa de temperaturas igual ao utilizado no presente trabalho, também averiguaram do diferente comportamento térmico exibido pelos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e fracção XAD-4 de diferentes ambientes aquáticos (oceânico, costeiro, estuarino e fluvial). Os autores concluíram que os ácidos fúlvicos e a fracção XAD-4 apresentam componentes que se degradam a temperaturas inferiores a 300°C, enquanto que os ácidos húmicos são termicamente mais resistentes. Em comparação com os resultados descritos por Esteves e Duarte (1999), a MOSA dos aerossóis evidencia maior heterogeneidade que as substâncias húmicas aquáticas. Contudo, a localização nos mesmos intervalos de temperatura de alguns máximos dos picos de degradação dos diferentes tipos de matéria orgânica, sugere que as amostras de MOSA partilham algumas características estruturais com as substâncias húmicas aquáticas.

5.4. Composição elementar da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos

A Tabela 5.3 apresenta a composição elementar de cada uma das fracções XAD-8 da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos. Os valores apresentados foram corrigidos tendo em conta os conteúdos em humidade a 60°C e em cinzas a 750°C descritos na Tabela 5.2. Na Tabela 5.3 é também apresentada a composição elementar dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência, de acordo com os dados disponibilizados pela IHSS no endereço www.ihss.gatech.edu

(último acesso em Outubro de 2005) e os publicados por Senesi *et al.* (1989) e Santos e Duarte (1998) para as mesmas amostras.

Amostra	Composição Elementar				
	%C	%H	%O	%N	%S
Verão (2002)	51,51	6,00	36,57	3,82	2,10
Verão/Outono	58,32	6,19	31,80	2,66	1,04
Outono	56,51	6,02	34,11	2,55	0,81
Outono/Inverno	58,32	6,23	33,12	2,10	0,23
Inverno	58,95	6,23	32,92	2,22	0,68
Primavera/Verão	54,17	5,67	36,59	2,76	0,81
Verão (2003)	56,93	5,87	32,52	3,22	1,46
AH – Rio Swansee (IHSS - ref. 1S101H)	52,55 *	4,40 *	42,53*	1,19*	0,58*
	50,71 #	3,46 #	44,46 #	1,11 #	0,61 #
	52,9 Φ	3,7 Φ	39,3 Φ	1,26 Φ	0,50 Φ
AF – Rio Swansee (IHSS - ref. 1S101F)	52,44*	4,31*	42,20*	0,72*	0,44*
	51,23 #	4,07 #	43,15 #	0,76 #	0,44 #

Tabela 5.3 Composição elementar das amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swansee (* IHSS - www.ihss.gatech.edu; # Senesi *et al.* (1989); Φ Santos e Duarte (1998)).

Da análise dos resultados obtidos para a composição elementar das amostras de MOSA é possível verificar que, com excepção da amostra de Verão (2002), a matéria orgânica dos aerossóis apresenta um conteúdo em carbono superior ao observado para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência. Os conteúdos em hidrogénio e em azoto exibem a mesma tendência observada para o conteúdo em carbono, ou seja, maior conteúdo destes elementos na matéria orgânica dos aerossóis, incluindo a amostra de Verão (2002), do que nas amostras de referência. No que se refere ao conteúdo em oxigénio, observam-se valores superiores nas

substâncias húmicas de referência do que nas amostras de MOSA dos aerossóis, o que sugere que este último tipo de matéria orgânica apresenta um menor conteúdo de grupos funcionais oxigenados do que os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Rio Swansee. É ainda de salientar que, à excepção da amostra de Outono/Inverno, a matéria orgânica dos aerossóis apresenta um conteúdo em enxofre superior ao observado para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência.

Krivácsy *et al.* (2001b) e Kiss *et al.* (2002) também obtiveram resultados para a composição elementar da MOSA de amostras de aerossóis característicos de ambientes rurais. De acordo com estes autores, a MOSA é composta por 52% de carbono, 6,2-6,7% de hidrogénio, 39% de oxigénio e 2,5% de azoto. Ambos os autores referem também a impossibilidade na quantificação do conteúdo em enxofre nas suas amostras, devido ao facto da concentração deste elemento se situar abaixo do limite de detecção do aparelho. Comparando os resultados descritos na literatura com os obtidos para a composição elementar das amostras recolhidas em Moitinhos (Tabela 5.3), verifica-se uma boa concordância entre os valores obtidos para cada elemento nas diversas amostras.

Adicionalmente, é de salientar que a composição elementar das amostras de MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos é comparável à obtida para outras amostras de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de águas naturais (Santos e Duarte, 1998). Nestas últimas, registaram-se conteúdos em carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre da ordem de 55-53%, 3,9-4,5%, 35-37%, 1,5-2,4% e 0,71-0,58%, respectivamente. Contudo, é de destacar o facto da matéria orgânica dos aerossóis exibir, em média, um conteúdo em hidrogénio superior ao verificado para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos aquáticos.

Deduzir acerca das características estruturais da MOSA dos aerossóis a partir da composição elementar da matéria orgânica é muito limitado. Contudo, é possível retirar algumas conclusões qualitativas com base no cálculo das razões atómicas H/C, O/C e N/C, bem como na estimativa das razões molares (C:H:O:N) para cada uma das amostras. Em estudos efectuados com substâncias húmicas naturais, o valor da razão H/C tem sido relacionado com o carácter alifático e/ou a presença de estruturas ramificadas na matéria orgânica, tendo sido obtidos valores de H/C maiores para substâncias húmicas com menor conteúdo em estruturas insaturadas (Steelink, 1985; McDonnell *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Giovanela *et al.*, 2004; Abbt-Braun *et al.*, 2004). No que se refere às razões O/C e N/C, a primeira é utilizada para avaliar do conteúdo em estruturas do tipo hidratos de carbono e do grau de oxidação das

substâncias húmicas, enquanto que a razão N/C é utilizada para inferir sobre a origem da matéria húmica (origem microbiana (elevados valores de N/C) ou resultante da degradação de plantas vasculares superiores (baixos valores de N/C)) (Steelink, 1985; McDonnell *et al.*, 2001; Giovanela *et al.*, 2004; Abbt-Braun *et al.*, 2004).

A Tabela 5.4 sistematiza os valores de H/C, O/C, N/C e das razões molares para as amostras de MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos. Para efeitos de comparação, são também apresentadas as razões atómicas e as razões molares dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência - calculadas com base nos dados da composição elementar disponibilizados pela IHSS -, bem como dos ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de águas naturais (localidade do Carvoeiro - Rio Vouga, Aveiro), estes últimos calculados com base nos valores apresentados por Santos e Duarte (1998).

Amostra	Razão Molar (C _x H _y O _z N ₁)	Razões Atómicas		
		H/C	O/C	N/C
Verão (2002)	C ₁₆ H ₂₂ O ₉ N ₁	1,39	0,53	0,0636
Verão/Outono	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₁ N ₁	1,26	0,41	0,0391
Outono	C ₂₆ H ₃₃ O ₁₂ N ₁	1,27	0,45	0,0386
Outono/Inverno	C ₃₂ H ₄₁ O ₁₄ N ₁	1,27	0,43	0,0309
Inverno	C ₃₀ H ₃₉ O ₁₃ N ₁	1,28	0,43	0,0329
Primavera/Verão	C ₂₃ H ₂₉ O ₁₂ N ₁	1,25	0,51	0,0437
Verão (2003)	C ₂₁ H ₂₅ O ₉ N ₁	1,23	0,43	0,0484
AH – Rio Swanee *	C ₅₅ H ₅₅ O ₃₃ N ₁	1,00	0,61	0,0194
AF – Rio Swanee *	C ₈₇ H ₈₅ O ₅₃ N ₁	0,98	0,60	0,0118
AH – Carvoeiro #	C ₄₁ H ₄₂ O ₂₂ N ₁	1,00	0,52	0,0241
AF – Carvoeiro #	C ₂₇ H ₂₃ O ₁₃ N ₁	0,84	0,48	0,0371

Tabela 5.4 Razões atómicas e razões molares das amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) do Rio Swanee. (* IHSS - www.ihss.gatech.edu; # Santos e Duarte (1998)).

Da análise dos parâmetros descritos na Tabela 5.4 para as amostras de Moitinhos, destaca-se o perfil de variação sazonal exibido pelas razões molares dos quatro elementos, com valores superiores nos períodos de Outono/Inverno e de Inverno e um decréscimo para os períodos com temperaturas mais elevadas (Verão (2002), Verão (2003) e Primavera/Verão). Contudo, no que se refere aos valores das razões atômicas H/C e O/C, não é possível distinguir um perfil de variação de acordo com as diferentes condições meteorológicas. Já os valores da razão atômica N/C experimentam um aumento progressivo para os períodos sazonais com temperaturas mais elevadas, e um decréscimo para os períodos de Outono/Inverno e de Inverno. Este perfil de variação temporal exibido pela razão N/C reflecte a oscilação observada para o conteúdo em azoto da MOSA dos aerossóis, e que se encontra indicada na Tabela 5.3. O maior conteúdo em compostos orgânicos azotados na MOSA dos aerossóis recolhidos nos períodos de Verão e Primavera/Verão, poderá estar associado com a maior probabilidade de ocorrência de reacções fotoquímicas entre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera e formas reactivas de azoto (como o HNO_3 e o NO_3^*), no decurso dos períodos de maior intensidade solar (Wängberg *et al.*, 1997; Neff *et al.*, 2002).

É também de salientar que, em termos médios, a razão atômica N/C da MOSA dos aerossóis ($0,0425 \pm 0,0111$) é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Carvoeiro (Tabela 5.4), bem como para as substâncias húmicas de solos ($\text{N/C} \approx 0,320\text{--}0,0478$ (Kalbitz *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 2000)). A similitude evidenciada pelos valores da razão N/C da matéria orgânica das diferentes origens (aerossóis, águas superficiais e solos), sugere a presença, nas partículas atmosféricas, de compostos orgânicos azotados, cujas características serão semelhantes às verificadas na matéria húmica de solos e/ou de águas naturais. Esta hipótese é sustentada por Zhang e Anastasio (2001), que referem que os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos presentes nas águas superficiais e nas poeiras dos solos são uma fonte primária importante de compostos orgânicos azotados para as partículas atmosféricas.

A comparação dos valores da razão O/C obtidos para os diferentes tipos de matéria orgânica, permite constatar que os valores desta razão na MOSA dos aerossóis são da mesma ordem de grandeza dos verificados para as substâncias húmicas do Carvoeiro, o que sugere que a MOSA dos aerossóis e as substâncias húmicas de águas superficiais partilham o mesmo nível de oxidação. Contudo, relativamente aos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, estes exibem valores

de O/C superiores aos verificados para a MOSA dos aerossóis, sugerindo um maior conteúdo em grupos funcionais oxigenados nas substâncias húmicas de referência.

No que se refere aos valores da razão atômica H/C, verifica-se que, de um modo geral, a MOSA dos aerossóis apresenta valores da razão H/C superiores aos dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Carvoeiro e do Rio Swanee. Este facto poderá indicar um maior enriquecimento em estruturas alifáticas da MOSA das partículas atmosféricas (constatado por espectroscopia de ^{13}C -RMN na secção 5.6), relativamente aos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Carvoeiro e do Rio Swanee.

A avaliação das razões molares dos elementos C, H, O e N, apresentadas na Tabela 5.4 para as diversas amostras de matéria orgânica, permite também verificar que os valores das razões molares obtidas para as amostras de MOSA dos aerossóis são da mesma ordem de grandeza das obtidas para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos do Carvoeiro. Contudo, são consideravelmente inferiores aos valores obtidos para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência.

Kiss *et al.* (2002) também referem a razão molar dos elementos C:H:O:N para a MOSA de aerossóis, bem como os valores das razões atômicas H/C e O/C, tendo sido obtidos os seguintes valores: C:H:O:N \approx 24:34:14:1; H/C \approx 1,4; O/C \approx 0,6. Ou seja, valores concordantes com os obtidos neste trabalho para a MOSA dos aerossóis atmosféricos.

5.5. Espectroscopia de FTIR da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e em Aveiro

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam os espectros de FTIR obtidos para as fracções XAD-8 da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos e em Aveiro, com o método tradicional (pastilhas de KBr) e com o sistema ATR de reflexão única (FTIR-ATR), respectivamente. No caso particular da amostra de Aveiro, apenas foi possível obter o seu espectro de infravermelho pelo método tradicional com KBr. Para efeitos de comparação, são também apresentados os espectros de FTIR dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência (Rio Swanee) da IHSS.

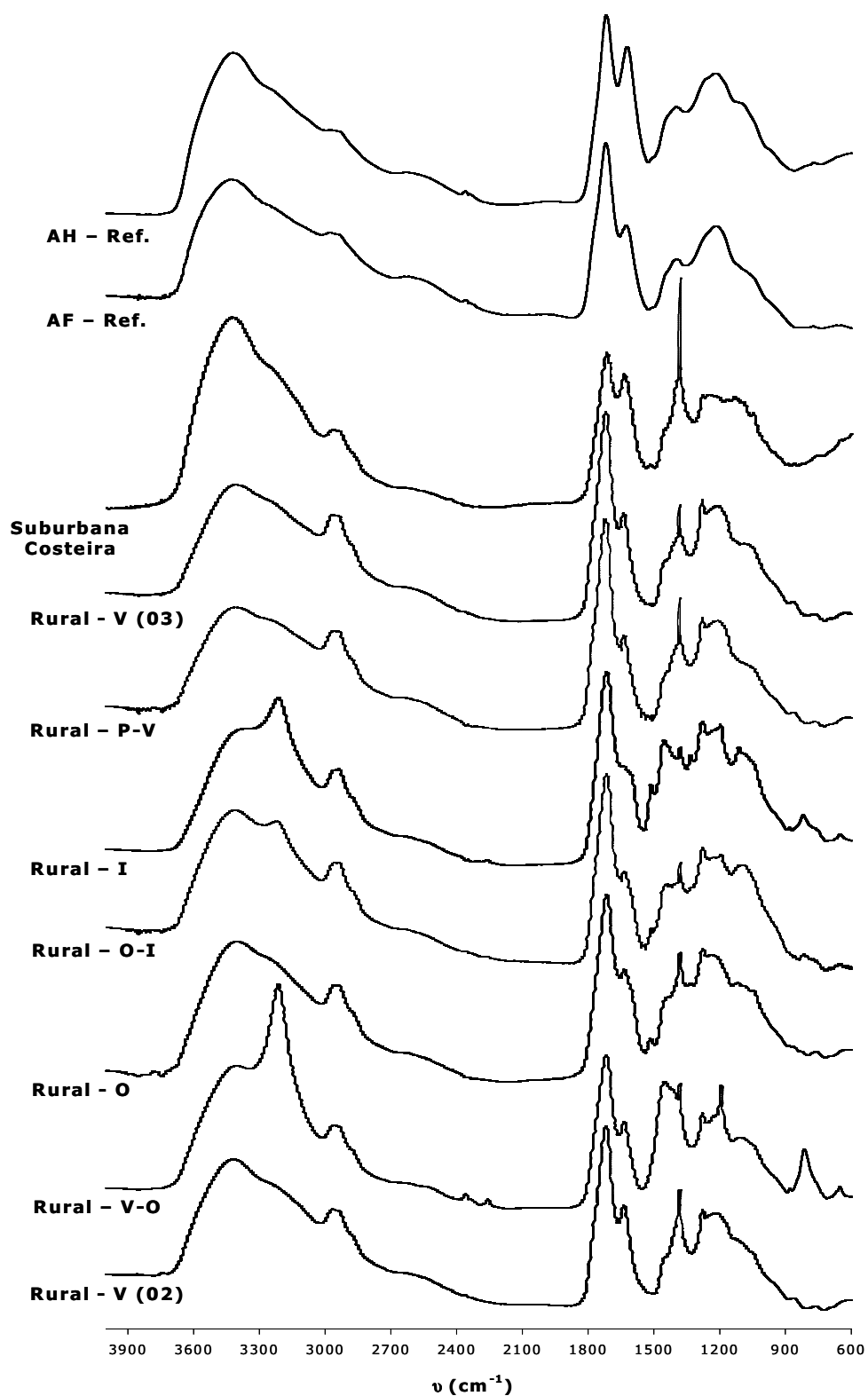


Figura 5.3 Espectros de FTIR (pastilhas de KBr) da MOSA das amostras de Moitinhos (rural) e de Aveiro (suburbana costeira) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swanee (IHSS - www.ihss.gatech.edu). (V(02)– Verão (2002); V-O– Verão/Outono; O– Outono; O-I– Outono/Inverno; I- Inverno; P-V– Primavera/Verão; V(03)– Verão (2003)).

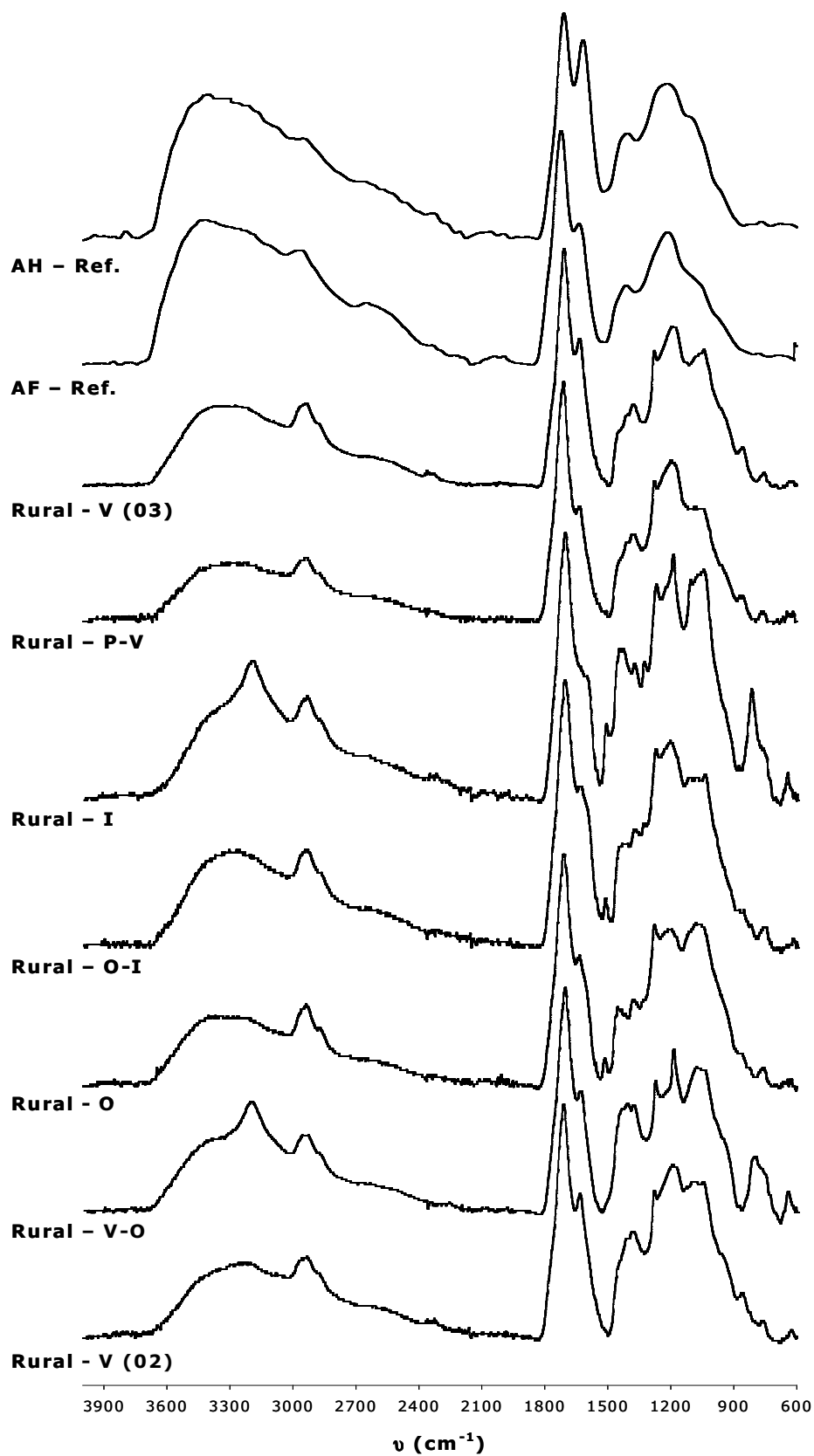


Figura 5.4 Espectros de FTIR-ATR das fracções XAD-8 da MOSA das amostras de Moitinhos (ver legenda na Figura 5.3.) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swanee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).

A análise dos espectros das Figuras 5.3 e 5.4 evidencia que, no geral, a técnica de FTIR-ATR permite obter espectros de infravermelho, para as várias amostras, análogos aos obtidos com o método tradicional de preparação da amostra com KBr. Contudo, uma análise mais cuidada revela a existência de algumas diferenças entre os espectros obtidos com o método tradicional e os obtidos com a técnica de FTIR-ATR. As principais diferenças verificam-se ao nível da intensidade relativa e resolução das bandas que surgem na zona de $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, sendo que estas bandas surgem mais bem definidas e com maior intensidade nos espectros obtidos com o método tradicional.

É também notável, que os espectros das amostras de MOSA obtidos através de pastilhas de KBr apresentam um pico, que em alguns casos se mostra bastante intenso, ao número de onda de 1384 cm^{-1} . Como se pode constatar, este pico está ausente, quer nos espectros dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência obtidos com o método de KBr, quer nos espectros das amostras de MOSA obtidos por FTIT-ATR e, tanto quanto é permitido ter conhecimento, não é comum em espectros de infravermelho de substâncias húmicas de águas e de solos (Santos e Duarte, 1998; Kalbitz *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2000a).

A ocorrência deste pico nos vários espectros de infravermelho foi estudada, tendo sido efectuadas, para o efeito, várias réplicas de pastilhas de KBr com as mesmas amostras. Neste estudo foram utilizados vários reagentes de KBr de diferentes fabricantes, mas todos de qualidade apropriada para a realização de espectros de infravermelho. O grau de pureza destes reagentes foi confirmado através da aquisição de espectros de FTIR para cada um dos reagentes KBr. As diversas réplicas dos espectros de infravermelho das amostras revelaram-se muito semelhantes aos apresentados na Figura 5.3 e, mais uma vez, se verificou a ocorrência sistemática de um pico, por vezes intenso, em todos os espectros, a aproximadamente 1384 cm^{-1} . Para confirmar a ocorrência deste pico unicamente em espectros de infravermelho da MOSA dos aerossóis pelo método tradicional com KBr, registaram-se também espectros de FTIR de outras amostras de ácidos fúlvicos e de ácidos húmicos, cujos resultados já se encontram publicados na literatura (Santos *et al.*, 2000a). Os espectros de FTIR obtidos para estas últimas amostras são idênticos aos obtidos por Santos *et al.* (2000a) e não apresentam nenhum pico a 1384 cm^{-1} , semelhante ao registado nos espectros de FTIR da MOSA dos aerossóis.

A razão pela qual este pico surge apenas em espectros de infravermelho da MOSA de aerossóis, em que estes são registados pelo método tradicional com KBr, ainda não está totalmente esclarecida. Contudo, é patente que este pico constitui um artefacto analítico não sendo possível atribuir-lhe uma vibração de elongação e/ou de

deformação característica de um qualquer grupo funcional. É de salientar que, o número de onda a que este pico surge se encontra na zona do espectro (1900-900 cm^{-1}) caracterizada por apresentar vibrações de alongação e/ou de deformação de diferentes grupos funcionais, e a sua ocorrência interfere na interpretação correcta da natureza e distribuição desses mesmos grupos funcionais.

Em suma, o método tradicional com KBr não é o mais indicado para a aquisição de espectros de infravermelho de amostras de MOSA de aerossóis atmosféricos na zona do espectro de 1900-900 cm^{-1} . No entanto, verifica-se que, na região do espectro de 3700-2500 cm^{-1} , se obtêm bandas com maior intensidade relativa e melhor resolvidas do que as obtidas pelo método de FTIR-ATR. Assim, o método de FTIR-ATR (Figura 5.4) apresenta-se como o mais indicado para obter informação estrutural sobre a MOSA das partículas atmosféricas na zona do espectro de menores frequências.

A análise dos espectros de infravermelho das Figuras 5.3 e 5.4 permite verificar que, de um modo geral, os espectros da MOSA dos aerossóis apresentam bandas de absorção semelhantes às observadas nos espectros dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência. É possível verificar a existência de uma banda larga comum a todos os espectros, cuja intensidade máxima se situa próxima de 3400 cm^{-1} . Em espectros de substâncias húmicas esta banda é geralmente atribuída a vibrações de alongação O-H de grupos hidroxilo envolvidos em ligações de hidrogénio, grupos carboxilo, e grupos fenol (Santos e Duarte, 1998; Santos *et al.*, 2000a; Stevenson e Goh, 1971).

Sobreposta a esta banda de alongação, surge nos espectros das amostras recolhidas em Moitinhos nos períodos do Verão/Outono (V-O), Outono/Inverno (O-I) e Inverno (I) uma banda mais estreita localizada a aproximadamente 3202 cm^{-1} . Esta banda é particularmente intensa nos espectros da Figura 5.3, obtidos pelo método tradicional com pastilhas de KBr, e é apenas comum às amostras de MOSA recolhidas nos períodos anteriormente citados. Igualmente, e tanto quanto é permitido ter conhecimento, esta banda não é habitual em espectros de infravermelho de substâncias húmicas de ambientes aquáticos e de solos (Santos e Duarte, 1998; Kalbitz *et al.*, 1999). De acordo com Bellamy (1975), dos grupos funcionais que absorvem na região do espectro de 3400-3200 cm^{-1} incluem-se os grupos O-H (de grupos hidroxilo, carboxilo e fenol) e os grupos N-H (de grupos amina e amida secundárias e ião amónio). No caso particular dos grupos N-H, o segundo modo de vibração deste grupo funcional surge na região do espectro de 1800-900 cm^{-1} , região

onde também absorvem outros grupos funcionais, tornando difícil a identificação da segunda banda de absorção deste grupo.

Com o objectivo de encontrar uma resposta para a origem desta banda de absorção tão característica, registaram-se também os espectros de FTIR-ATR de alguns dos filtros contendo as partículas atmosféricas das quais foram extraídos as amostras de MOSA. A Figura 5.5 apresenta os espectros de FTIR-ATR das partículas atmosféricas recolhidas nas semanas 25 a 31, dos períodos de Outono/Inverno e de Inverno, e das semanas 49 a 52, do período de Primavera/Verão. É também apresentado o espectro de um filtro branco, o qual foi previamente calcinado a 500°C.

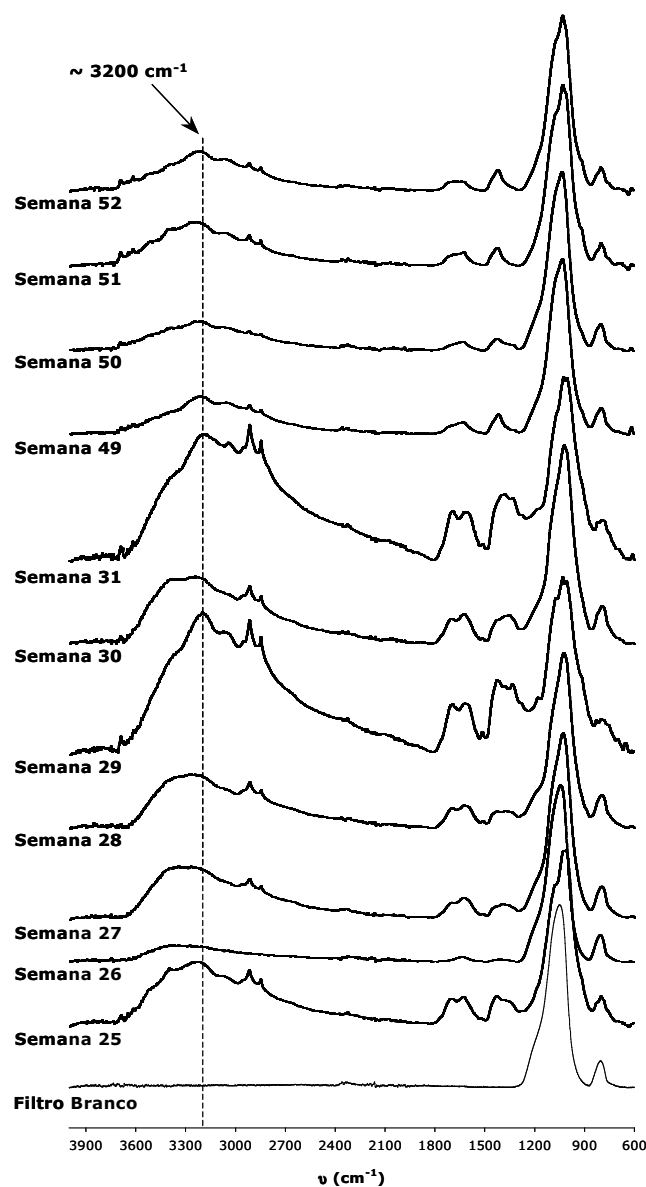


Figura 5.5 Espectros de FTIR-ATR das partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos nas semanas 25 a 31 e 49 a 52, e de um filtro branco.

A análise dos espectros de FTIR-ATR da Figura 5.5 mostra que estes são dominados por uma banda de absorção bastante intensa na região de $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, a qual também está presente no espectro de infravermelho do filtro branco. De acordo com Shaka e Saliba (2004), uma banda de absorção intensa nesta região é característica de vibrações de elongação assimétricas O-Si-O de iões silicato (SiO_4^{4-}). Igualmente, a banda que surge a cerca de 800 cm^{-1} , e que é comum aos vários espectros de FTIR-ATR das partículas atmosféricas e do filtro branco, é geralmente atribuída a vibrações de deformação da espécie SiO_2 . A presença destas bandas nos espectros da Figura 5.5, é explicada pelo facto dos filtros onde foram efectuadas as recolhas das partículas atmosféricas serem constituídos por quartzo, o qual é constituído por dióxido de silício (SiO_2).

Os espectros de FTIR-ATR da Figura 5.5 mostram claramente que a banda de absorção a 3200 cm^{-1} é originária da própria amostra, e não resulta de qualquer alteração e/ou contaminação dos extractos aquosos durante a sua manipulação na extracção da MOSA com as resinas XAD-8/XAD-4. No caso das partículas atmosféricas recolhidas no período de Inverno (semanas 28 a 31), é notório que as amostras que contribuem substancialmente para o aparecimento da banda a 3200 cm^{-1} foram recolhidas nas semanas 29 e 31. No que se refere às amostras recolhidas no período de Outono/Inverno (semanas 25 a 27), esta banda é mais notória no espectro de FTIR-ATR das partículas atmosféricas recolhidas na semana 25. Em relação aos espectros das partículas atmosféricas recolhidas no período da Primavera/Verão (semanas 49 a 52), é também perceptível um ombro a cerca de 3200 cm^{-1} . Contudo, a intensidade desta banda é muito menor do que a verificada nos espectros de FTIR-ATR das amostras recolhidas nas semanas 25, 29 e 31.

Blando *et al.* (1998), Maria *et al.* (2002) e Shaka e Saliba (2004) também obtiveram espectros de FTIR de partículas atmosféricas, tendo os autores observado a existência de uma banda de absorção a cerca de 3200 cm^{-1} , a qual foi atribuída a vibrações de elongação N-H do ião amónio (NH_4^+). De acordo com Blando *et al.* (1998) e Shaka e Saliba (2004), outras vibrações atribuíveis ao ião amónio surgem a aproximadamente 3045 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} . Enquanto que a primeira destas duas é também identificada nos espectros das partículas atmosféricas recolhidas em Moitinhos (Figura 5.5.), a identificação da vibração a 1413 cm^{-1} torna-se problemática, pois surge numa região do espectro onde absorvem outros grupos funcionais.

A atribuição da vibração a 3200 cm^{-1} a grupos N-H do ião amónio nos espectros da MOSA torna-se ainda mais controversa quando se analisam os resultados da

composição elementar (Tabela 5.3) da MOSA, pois as amostras representativas dos períodos de Verão/Outono, Outono/Inverno e Inverno apresentam os conteúdos mais baixos em azoto.

Em suma, com base na informação espectral disponível na literatura, não é possível identificar com exactidão as unidades estruturais responsáveis pela intensa banda de absorção a 3200 cm^{-1} , podendo-se apenas conjecturar sobre a contribuição de grupos N-H para a absorção nesta região.

É também comum a todos os espectros de infravermelho das amostras de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, e da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos e em Aveiro, bandas estreitas na região de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, as quais podem ser atribuídas a vibrações de elongação C-H de grupos metilo (CH_3) e metileno (CH_2) de cadeias alifáticas (Stevenson e Goh, 1971; Bellamy, 1975; Peschel e Wildt, 1988; Santos e Duarte, 1998). A desconvolução dos espectros de FTIR originais das amostras (Figura 5.3), cujos resultados estão representados graficamente na Figura 5.6., permitiu distinguir nesta zona dos $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ entre três a quatro bandas de absorção principais localizadas aos números de onda de 2965, 2936, 2875 e 2853 cm^{-1} . De acordo com Bellamy (1975), as vibrações de elongação assimétricas C-H de unidades CH_3 e CH_2 originam bandas localizadas a $2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ e $2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, enquanto que as vibrações de elongação simétricas destes grupos localizam-se a $2872 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ e $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

A análise cuidada dos espectros desconvoluídos da Figura 5.6 permite verificar que o espectro da amostra recolhida em Aveiro (zona suburbana costeira) não apresenta a banda referente a grupos CH_2 a 2853 cm^{-1} , ao contrário dos restantes espectros das amostras recolhidas em Moitinhos (rural). Aparentemente, a amostra de Aveiro apresenta uma razão dos grupos CH_2 relativamente aos grupos CH_3 inferior à das amostras de Moitinhos. Esta constatação sugere que a MOSA das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, apresenta estruturas mais ramificadas uma vez que apresenta um maior número de grupos CH_3 .

No que diz respeito às amostras recolhidas em Moitinhos, verifica-se que a intensidade relativa das bandas atribuídas aos grupos CH_2 (2936 e 2853 cm^{-1}) e grupos CH_3 (2965 e 2875 cm^{-1}) é inferior na amostra recolhida no período de Verão (2003) do que nos restantes períodos, o que sugere que a amostra de Verão (2003) apresenta um menor conteúdo destes grupos.

É ainda de salientar que, a razão dos grupos CH_2 relativamente aos grupos CH_3 aparenta ser superior nas amostras recolhidas nos períodos de Outono,

Outono/Inverno e de Inverno. Esta hipótese é corroborada pelos respectivos espectros de RMN de ^{13}C (secção 5.6), o que sugere a presença de cadeias alifáticas mais longas e/ou com menor ramificação na MOSA dos aerossóis recolhidos nestes períodos sazonais.

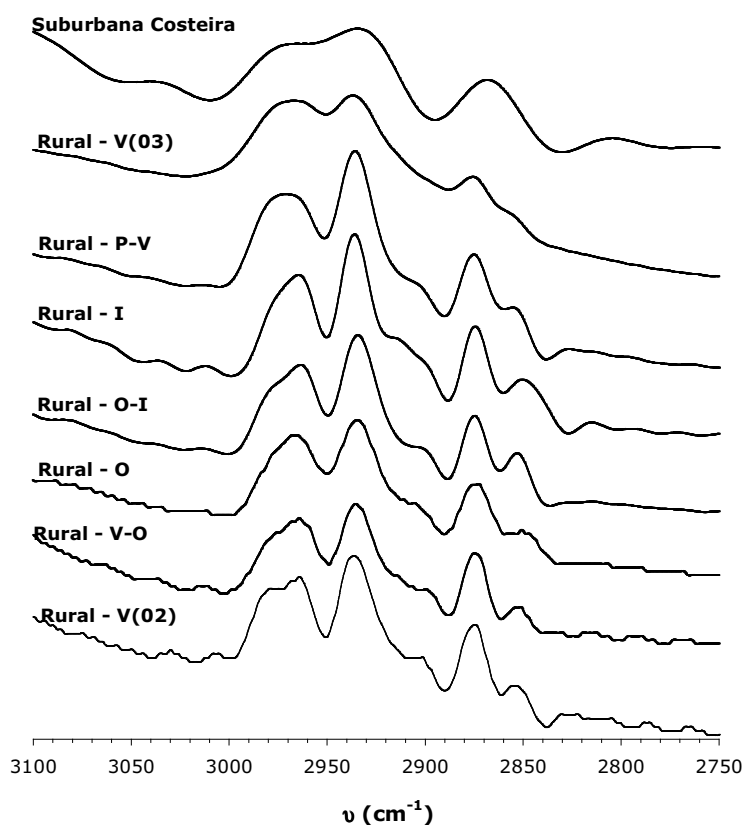


Figura 5.6 Espectros de FTIR (região de 3100-2750 cm^{-1}) desconvoluídos das fracções XAD-8 da MOSA das amostras de Moitinhos e de Aveiro (ver legenda na Figura 5.3).

É na região do espectro dos 1900-600 cm^{-1} , cuja expansão se encontra representada na Figura 5.7, que são observadas as principais diferenças entre as diversas amostras de MOSA dos aerossóis, mas também entre este tipo de matéria orgânica e as substâncias húmicas aquáticas.

Nos espectros de infravermelho da Figura 5.7, é evidente uma banda intensa a aproximadamente 1720 cm^{-1} que, em espectros de infravermelho de substâncias húmicas, é normalmente atribuída a vibrações de alongação de grupos $\text{C}=\text{O}$ não conjugados, essencialmente de grupos carboxilo e, em menor extensão, de grupos aldeído e cetonas (Stevenson e Goh, 1971; MacCarthy e Rice, 1985; Peschel e Wildt,

1988; Santos e Duarte, 1998). Uma análise comparativa dos espectros das diversas amostras, mostra que a intensidade relativa da banda a cerca de 1720 cm^{-1} é superior nos espectros da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos. Contudo, os espectros de RMN de ^{13}C (secção 5.6) apontam no sentido de uma menor percentagem de grupos carboxilo na matéria orgânica dos aerossóis do que nos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência. Esta constatação sugere que a banda a 1720 cm^{-1} , nos espectros da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos, tenha a contribuição de outro tipo de grupo funcional, que não apenas os grupos carboxilo.

Destaca-se ainda, o facto de a intensidade relativa da banda a 1720 cm^{-1} ser menor no espectro de FTIR da MOSA da amostra recolhida em Aveiro (Figura 5.3) do que nos espectros das restantes amostras de aerossóis recolhidas em Moitinhos. Esta observação sugere uma maior percentagem de grupos carboxílicos nas amostras de Moitinhos do que na amostra de Aveiro. Note-se, contudo, que devido à impossibilidade de se obter quantidade de amostra suficiente para a realização de uma análise por espectroscopia de RMN de ^{13}C , a apreciação das características estruturais da MOSA dos aerossóis recolhidos em Aveiro é limitada.

Os espectros de infravermelho da Figura 5.7 evidenciam também uma banda múltipla na região de $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ que, no caso do espectro da amostra recolhida no período de Inverno em Moitinhos, se apresenta como um ombro. Em contrapartida, nos espectros dos ácidos húmicos de referência e da amostra de MOSA recolhida em Aveiro, esta região apresenta uma intensidade relativa superior à das restantes amostras. Esta banda, centrada a cerca de 1634 cm^{-1} , é geralmente atribuída quer a vibrações de elongação $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos (Stevenson e Goh, 1971; Plechanov *et al.*, 1983; MacCarthy e Rice, 1985; Santos e Duarte, 1998; Santos *et al.*, 2000a), quer a vibrações de elongação $\text{C}=\text{O}$ de grupos carbonilo de quinonas e de amidas, bem como de grupos carbonilo conjugados de cetonas (Stevenson e Goh, 1971; Plechanov *et al.*, 1983; Santos e Duarte, 1998). A absorvância nesta região também pode sofrer contribuição de vibrações de deformação da água, geralmente centrada a 1640 cm^{-1} , devido à humidade presente nas amostras (Santos e Duarte, 1998).

As vibrações de elongação $\text{C}=\text{C}$ aromáticas também são responsáveis pela banda característica a 1517 cm^{-1} (Plechanov *et al.*, 1983), presente nos espectros das amostras de Moitinhos recolhidas nos períodos de Outono, Outono/Inverno e Inverno, bem como no espectro da amostra recolhida em Aveiro. Contudo, nesta última amostra a intensidade relativa desta banda é inferior à verificada nos espectros das amostras de Moitinhos. No caso particular das amostras recolhidas em Moitinhos,

verifica-se que a intensidade relativa desta banda aumenta segundo a ordem: amostra de Outono, amostra de Outono/Inverno e amostra de Inverno, o que poderá indicar um maior grau de aromaticidade da amostra de Inverno.

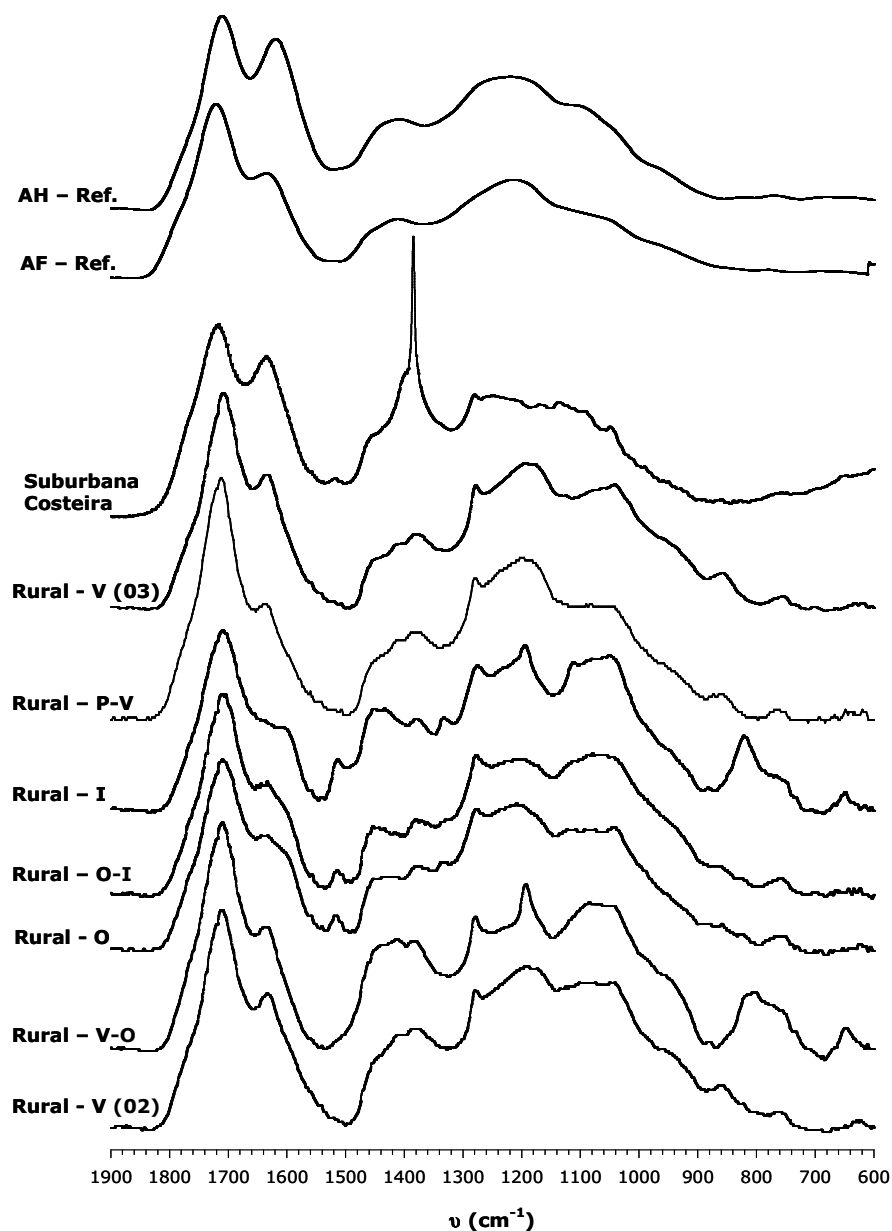


Figura 5.7 Espectros de infravermelho na região de 1900-600 cm^{-1} da MOSA das amostras de Moitinhos (FTIR-ATR) e de Aveiro (FTIR –pastilhas de KBr) (ver legenda na Figura 5.3.) e dos ácidos húmicos (AH-Ref.) e ácidos fúlvicos (AF-Ref.) do Rio Swansee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).

A existência de uma banda intensa a cerca de 1517 cm^{-1} é típico de espectros de lenhinas (Fengel e Wegner, 1984; Faix, 1992) e foi também registada em espectros de ácidos fúlvicos e de ácidos húmicos de um efluente de uma fábrica de pasta Kraft branqueada (Santos *et al.*, 2000a). As unidades siringilo e guaiacilo, para além de contribuírem para esta banda de absorção, também podem dar origem à absorção verificada a cerca de 1330 cm^{-1} nos espectros das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, a qual é atribuída a vibrações C=C dos anéis aromáticos das unidades siringilo em espectros de lenhinas (Fengel e Wegner, 1984). A presença destas bandas típicas de unidades estruturais derivadas das lenhinas, nos espectros da MOSA das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno é corroborada pelos resultados obtidos na espectroscopia de RMN de ^{13}C .

Os espectros das amostras recolhidas entre os períodos de Outono e de Inverno exibem uma banda notória a cerca de 1450 cm^{-1} , a qual é normalmente atribuída a vibrações de deformação assimétricas de ligações C-H de grupos CH_2 e CH_3 de cadeias alifáticas (Stevenson e Goh, 1971; Bellamy, 1975; MacCarthy e Rice, 1985). Esta banda surge como um ombro nos restantes espectros da MOSA dos aerossóis.

Todos os espectros da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos bem como dos ácidos fúlvicos e dos ácidos húmicos de referência, exibem uma banda a aproximadamente 1380 cm^{-1} . No espectro da amostra recolhida em Aveiro, o qual foi obtido apenas com pastilhas de KBr, surge a este mesmo número de onda um intenso sinal cuja atribuição a modos de vibração de grupos funcionais é controversa. De acordo com a literatura (Bellamy, 1975; Senesi *et al.*, 1989), vibrações de deformação simétricas de ligações C-H de grupos CH_3 originam uma banda de absorção a cerca de $1385\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$. Contudo, bandas de absorção na zona dos $1350\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ também têm sido atribuídas a vibrações de elongação C-O de grupos fenólicos (Stevenson e Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989) e de deformação O-H de grupos álcool e grupos carboxilo (MacCarthy e Rice, 1985).

A banda de absorção na região do espectro entre $1200\text{ e }1280\text{ cm}^{-1}$, comum a todas as amostras de matéria orgânica, é geralmente atribuída a vibrações de elongação C-O e de deformação O-H de grupos carboxilo (Stevenson e Goh, 1971; Plechanov *et al.*, 1983; MacCarthy e Rice, 1985; Senesi *et al.*, 1989). É notório que os espectros das amostras de Moitinhos recolhidas nos períodos de Verão/Outono e de Inverno exibem uma banda intensa a cerca de 1194 cm^{-1} . De acordo com Bellamy (1975), vibrações de elongação C-O de grupos éster (COOR) α,β -insaturados originam

bandas de absorção nas regiões de 1310-1250 cm^{-1} e 1200-1100 cm^{-1} . A primeira banda de absorção surge ao mesmo número de onda que a banda originada pelas vibrações de alongação C-O e de deformação O-H dos grupos carboxilo, não sendo possível por isso distinguir as duas bandas de absorção. Já o aparecimento da segunda banda de absorção coincide com o aparecimento de uma banda intensa a cerca de 820 cm^{-1} , a qual é atribuída a vibrações de deformação fora de plano de átomos de hidrogénio ligados a grupos C=C em alcenos (Bellamy, 1975)). De acordo com Bellamy (1975), a conjugação de duplas ligações C=C com grupos carbonilo na posição *cis* (exemplo: -CH=CH-COOR) tem um efeito marcante originando uma banda de absorção característica a aproximadamente 820 cm^{-1} . A presença de duplas ligações C=C é confirmada pela presença de sinais na região 110-120 ppm (carbonos sp^2) nos respectivos espectros de RMN de ^{13}C (secção 5.6). Deste modo, as bandas a cerca de 820 cm^{-1} e 1194 cm^{-1} poderão estar relacionadas com a presença estruturas do tipo -CH=CH-COOR (grupo -COOR na posição *cis*) nas amostras de Verão/Outono e de Inverno.

A banda centrada a aproximadamente 1080 cm^{-1} , comum aos espectros da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos e que aparece como um ombro nos espectros dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, é geralmente atribuída a vibrações de alongação C-O de carboidratos (Peschel e Wildt, 1988; Santos e Duarte, 1998; Kalbitz *et al.*, 1999), mas também pode sofrer contribuição de vibrações de deformação no plano de ligações aromáticas C-H (Plechanov *et al.*, 1983; Santos e Duarte, 1998).

Na literatura existem apenas três registos da aplicação da espectroscopia de FTIR para a caracterização da MOSA isolada de aerossóis atmosféricos (Havers *et al.*, 1998; Krivácsy *et al.*, 2001b; Kiss *et al.*, 2002). Enquanto que Havers *et al.* (1998) efectuaram a caracterização da matéria orgânica extraída com NaOH 0,1M de uma amostra de referência de matéria particulada de um ambiente urbano (cidade de St. Louis, EUA), Krivácsy *et al.* (2001b) e Kiss *et al.* (2002) analisaram a MOSA de aerossóis característicos de ambientes rurais.

Uma análise comparativa dos espectros das Figuras 5.3 e 5.4 com os apresentados na literatura, permitiu verificar que os espectros apresentam bandas de absorção aproximadamente aos mesmos números de onda, o que sugere a presença de grupos funcionais de natureza análoga em todas as amostras. Contudo, dos espectros descritos na literatura, aqueles que mais se assemelham, sendo quase idênticos, aos obtidos neste trabalho para as amostras de Moitinhos recolhidas nos

períodos de Verão e Primavera/Verão, são os espectros obtidos por Krivácsy *et al.* (2001b) e Kiss *et al.* (2002), com a particularidade de estes pertencerem também a amostras de ambientes rurais e de terem sido recolhidos nos meses de Julho-Agosto e Janeiro-Setembro, respectivamente.

5.6. Espectroscopia de RMN de ^{13}C de Estado Sólido da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos

É indiscutível o sucesso da aplicação da espectroscopia de RMN de ^{13}C de estado sólido na caracterização estrutural de substâncias húmicas de diversas origens (Malcolm, 1989). Contudo, a aplicação desta técnica a amostras de MOSA de aerossóis atmosféricos constitui ainda uma novidade, em boa parte devido à pouca quantidade de amostra geralmente extraída dos aerossóis. De facto, conhece-se apenas um trabalho onde esta técnica foi aplicada para a caracterização de uma fracção da matéria orgânica dos aerossóis extraída com uma solução de NaOH 1M (Subbalakshmi *et al.*, 2000). Contudo, o espectro obtido pelos autores apresenta-se com uma razão sinal/ruído muito baixa, reflectindo-se na própria resolução do espectro e na consequente identificação dos átomos de carbono sujeitos a diferentes ambientes químicos.

No entanto, na Figura 5.8 é possível constatar o êxito da aplicação da técnica de RMN de ^{13}C de estado sólido para a caracterização estrutural da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos (Duarte *et al.*, 2005). Na mesma figura são também apresentados os espectros dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos de referência.

Da análise dos espectros de RMN de ^{13}C da Figura 5.8 destaca-se a sua elevada resolução, permitindo constatar que os espectros da MOSA dos aerossóis exibem características muito semelhantes às dos espectros dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, bem como de outras amostras de substâncias húmicas de águas e de solos (Santos e Duarte, 1998; Lu *et al.*, 2000).

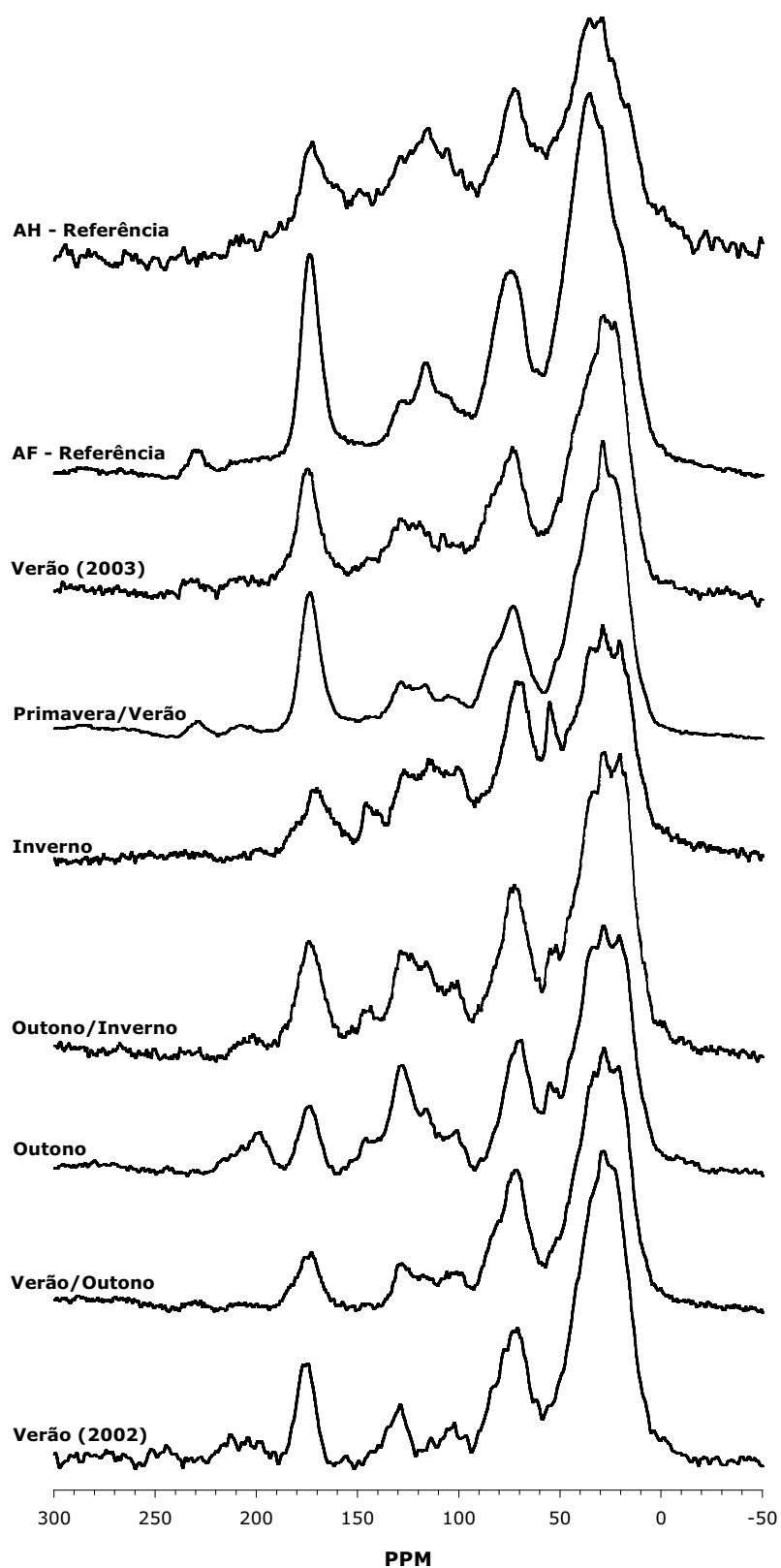


Figura 5.8 Espectros de RMN de ^{13}C da MOSA dos aerossóis recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH-Referência) e ácidos fúlvicos (AF-Referência) do Rio Swanee (IHSS - www.ihss.gatech.edu).

De acordo com as atribuições apresentadas na literatura para as substâncias húmicas (Hatcher *et al.*, 1983; Peschel e Wildt, 1988; Malcolm, 1989; Santos e Duarte, 1998; Lambert e Lankes, 2002), podem ser consideradas as seguintes zonas de desvio químico, comuns a todos os espectros da Figura 5.8:

- 0-50 ppm – carbonos não substituídos de cadeias alifáticas saturadas;
- 60-95 ppm – carbonos alifáticos ligados por ligações simples a um átomo de oxigénio ou azoto;
- 95-110 ppm – carbonos ligados por ligações simples a dois átomos de oxigénio (exemplo: carbono anomérico de polissacarídeos);
- 110-160 ppm – carbonos aromáticos e carbonos insaturados (hibridação sp^2);
- 160-190 ppm – carbonos de grupos carboxilo e grupos éster;
- 190-230 ppm – carbonos de grupos carbonilo de aldeídos e cetonas.

Por forma a comparar, de um modo mais efectivo, o conteúdo dos diversos tipos de carbono nas diversas amostras de matéria orgânica, foram determinadas as áreas nas seis zonas de desvio químico anteriormente identificadas nos espectros de RMN de ^{13}C . As áreas foram calculadas em termos percentuais relativamente à área total no intervalo de 0-230 ppm.

No entanto, há que salientar que a aplicação deste tipo de abordagem para a quantificação do conteúdo dos diversos tipos de carbono deve ser efectuada com especial cuidado. Nas condições experimentais aplicadas neste trabalho para o registo dos espectros de RMN de ^{13}C (Figura 5.8) das várias amostras, as quais constituem misturas complexas de compostos orgânicos, a eficiência da polarização cruzada entre os prótons e os carbonos varia com o ambiente químico destes últimos, não sendo possível a comparação de áreas de diferentes regiões do mesmo espectro (Rocha *et al.*, 1993; Santos e Duarte, 1998).

Contudo, tendo em consideração que os diferentes espectros foram obtidos nas mesmas condições experimentais, então os carbonos com ressonâncias nas mesmas regiões nos diferentes espectros estão, em princípio, sujeitos ao mesmo grau de polarização cruzada. Deste modo, pode-se considerar razoável a comparação de áreas correspondentes às mesmas zonas de ressonância em diferentes espectros. A Tabela 5.5. sistematiza os valores das áreas, em termos percentuais, para cada uma das zonas de desvio químico identificada nos espectros da Figura 5.8.

Amostra	Distribuição percentual das zonas de desvios químicos (ppm)					
	nos espectros de RMN de ^{13}C					
	Carbonilo 190-230	Carboxilos 160-190	Aromáticos+sp ² 160-110	Acetais 95-110	Heteroalifáticos 60-95	Alifáticos 0-50
Verão (2002)	3,4	7,5	5,9	2,9	18,3	61,6
Verão/Outono	1,2	6,8	7,7	4,0	21,4	59,0
Outono	5,0	5,4	17,9	3,5	15,0	50,0
Outono/Inverno	1,2	9,8	18,5	3,9	17,5	47,5
Inverno	1,3	8,2	18,9	7,7	20,2	40,3
Primavera/Verão	1,9	13,4	10,0	4,0	18,5	52,3
Verão (2003)	2,2	12,2	10,1	4,1	19,0	49,7
AH - Referência	3,0	12,0	19,0	8,0	19,0	40,0
AF - Referência	2,4	14,0	10,8	4,6	19,0	49,3

Tabela 5.5 Distribuição percentual das diferentes zonas de desvio químico nos espectros de RMN de ^{13}C da MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos e dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de referência (IHSS - www.ihss.gatech.edu).

À semelhança dos espectros dos ácidos fúlvicos e dos ácidos húmicos de referência, bem como de substâncias húmicas de outros ambientes aquáticos (Santos e Duarte, 1998), os espectros da MOSA dos aerossóis são dominados pelo sinal dos carbonos alifáticos (40,3-61,6% da área total do espectro), o que sugere um elevado conteúdo deste tipo de estruturas nas diversas amostras de matéria orgânica. Os valores das áreas do sinal correspondente aos carbonos alifáticos, apresentados na Tabela 5.5, mostram que o conteúdo em estruturas alifáticas é inferior nas amostras recolhidas entre os períodos de Outono e Inverno relativamente às amostras recolhidas nos períodos sazonais com mais altas temperaturas.

É possível também verificar que, em termos médios, as áreas do sinal dos carbonos alifáticos nas amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos são superiores aos valores calculados para os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência. Este facto sugere um menor conteúdo em estruturas alifáticas nas amostras de referência

relativamente à MOSA das partículas atmosféricas, o que está de acordo com os resultados obtidos para os valores da razão atômica H/C destas amostras (Tabela 5.4, secção 5.4).

No que se refere às estruturas aromáticas e insaturadas, os valores das áreas do sinal ao desvio químico de 110-160 ppm apresentam um perfil de variação contrário ao verificado para os carbonos alifáticos, com as amostras recolhidas entre os períodos de Outono e Inverno a apresentarem os valores mais elevados (18-19%). Este perfil de variação sugere que as amostras recolhidas nos períodos sazonais de baixas temperaturas apresentem um conteúdo mais elevado em estruturas aromáticas e insaturadas do que as amostras recolhidas nos períodos de Verão e Primavera/Verão.

É ainda de registar que com excepção das amostras de Verão (2002) e Verão/Outono, os conteúdos em estruturas aromáticas e insaturadas nas restantes amostras de MOSA dos aerossóis são comparáveis aos das substâncias húmicas de referência seleccionadas para este trabalho. Contudo, é de salientar que para outras amostras de substâncias húmicas de águas e de solos estes conteúdos podem não ser da mesma ordem de grandeza.

Nos espectros da MOSA das amostras recolhidas entre os períodos de Verão/Outono e de Inverno é possível ainda distinguir dois sinais bem definidos localizados aos desvios químicos de 21 ppm e 29 ppm, os quais são atribuídos a átomos de carbono de grupos $-CH_2$ e grupos $-CH$ de cadeias alquílicas, respectivamente (Malcolm, 1989). Estes espectros exibem também ressonância a aproximadamente 35 ppm, a qual é atribuída a átomos de carbono de grupos $-CH_2$ de cadeias alquílicas ramificadas (Malcolm, 1989). Aparentemente, apenas a ressonância a 29 ppm é identificada nos espectros das restantes amostras de MOSA dos aerossóis.

Verifica-se também nos espectros da MOSA das amostras recolhidas nos períodos de Outono, Outono/Inverno e de Inverno, a existência de dois sinais a desvios químicos de aproximadamente 55 ppm e 147 ppm. Estes sinais representam da área total dos espectros das amostras de Outono, Outono/Inverno e de Inverno respectivamente, 5,3%, 4,5% e 7,3% para o sinal a 55 ppm e 2,3%, 2,9% e 3,7% para o sinal a 147 ppm.

Os sinais a 55 ppm e 147 ppm são típicos de espectros de RMN de ^{13}C de estruturas derivadas de lenhinas (Kolodziejewski *et al.*, 1982; Haw *et al.*, 1984; Hatfield

et al., 1987; Virkki, 1992; Santos e Duarte, 1998), tendo sido já identificados em espectros de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos de um efluente de uma fábrica de pasta Kraft branqueada, os quais apresentam um elevado conteúdo neste tipo de estruturas (Santos *et al.*, 2000a). O sinal a desvio químico de 55 ppm é atribuído a grupos metoxilo ($-\text{OCH}_3$) (Kolodziejcki *et al.*, 1982; Haw *et al.*, 1984; Hatfield *et al.*, 1987; Virkki, 1992; Santos *et al.*, 2000a) análogos aos das unidades siringilo e guaiacilo, representados na Figura 5.9, enquanto que o sinal a 147 ppm é atribuído a átomos de carbono aromáticos substituídos com átomos de oxigénio (Kolodziejcki *et al.*, 1982; Haw *et al.*, 1984; Hatfield *et al.*, 1987). É o caso dos átomos de carbono 3 e 4 das unidades siringilo e guaiacilo, e o átomo de carbono 5 das unidades siringilo (Figura 5.9.) (Kolodziejcki *et al.*, 1982; Haw *et al.*, 1984; Hatfield *et al.*, 1987; Santos *et al.*, 2000a). Em espectros de substâncias húmicas de águas não poluídas, estes sinais são muito menos intensos ou praticamente inexistentes (Santos e Duarte, 1998).

A presença de sinais típicos de estruturas derivadas de lenhinas nos espectros de RMN de ^{13}C da MOSA das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno está também de acordo a presença das bandas a 1517 cm^{-1} (vibrações de elongação $\text{C}=\text{C}$ aromáticas) e a 1330 cm^{-1} (vibrações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos das unidades siringilo) nos respectivos espectros de infravermelho (Figura 5.7).

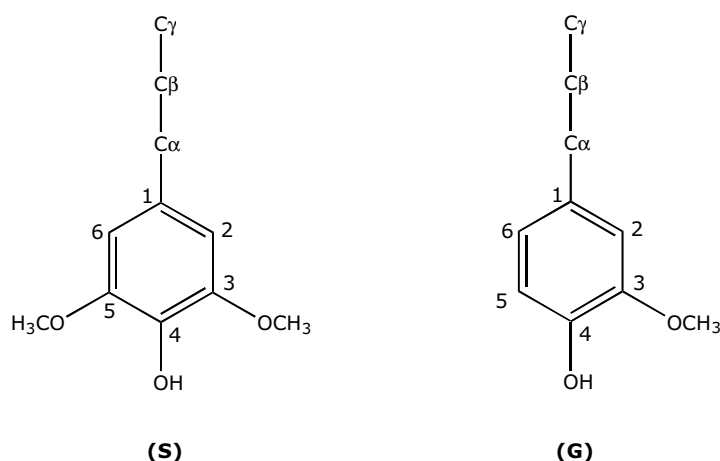


Figura 5.9 Unidades siringilo (S) e guaiacilo (G) constituintes da lenhina (Hatfield *et al.*, 1987).

Uma explicação plausível para a presença deste tipo de unidades estruturais na MOSA das partículas atmosféricas, pode estar relacionada com realização de processos

de queima de madeira. De facto, durante os períodos de Outono, Outono/Inverno e Inverno, caracterizados pelas suas baixas temperaturas (Figura 2.7, Capítulo 2), os processos de queima de madeira para aquecimento das habitações tornam-se prática comum não só na área de amostragem em causa, mas também nas localidades vizinhas. Como se sabe, a madeira apresenta uma diversidade de constituintes químicos, dos quais fazem parte a celulose, as hemiceluloses, a lenhina e pequenas quantidades de extractáveis (como os ácidos gordos, os taninos e os flavonóides) (Sjöström, 1981). Aproximadamente dois terços da composição química da madeira é constituída por polissacarídeos, dos quais os principais são a celulose e as hemiceluloses (Sjöström e Westermarck, 1999).

Imediatamente a seguir à celulose, as lenhinas constituem o polímero orgânico mais abundante e importante das plantas superiores (Fengel e Wegner, 1983). As lenhinas são caracterizadas por serem polímeros complexos constituídos por unidades de fenilpropano (Figura 5.10.) ligadas entre si quer por ligações C-O, quer por ligações C-C (Sjöström e Westermarck, 1999). As lenhinas encontram-se física e quimicamente ligadas aos hidratos de carbono, contribuindo assim para a rigidez e resistência mecânica da madeira, sem a qual o crescimento de qualquer planta superior seria impossível (Sjöström, 1981; Fengel e Wegner, 1983).

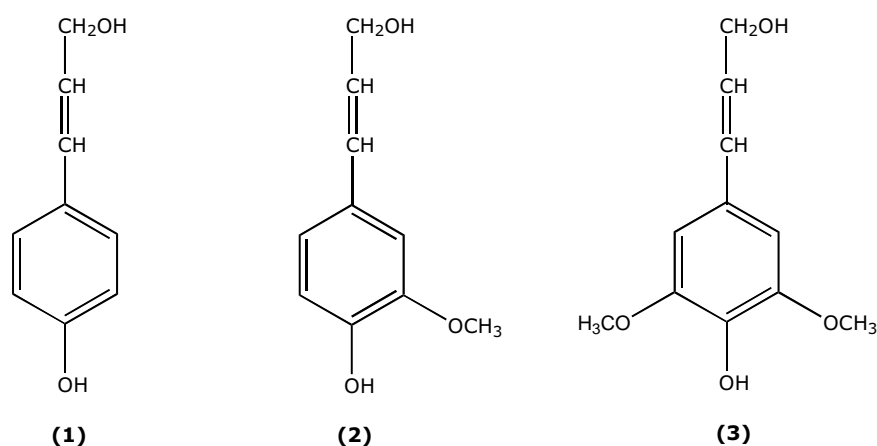


Figura 5.10 Representações esquemáticas das unidades estruturais das lenhinas: **(1)** álcool *p*-cumarílico; **(2)** álcool coniferílico; **(3)** álcool sinapílico (Fengel e Wegner, 1983).

As reacções a que as unidades estruturais das lenhinas estão sujeitas aquando dos processos de combustão incluem, reacções de hidrólise, oxidação, desidratação e pirólise, originando compostos fenólicos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e álcoois, cujos fragmentos aromáticos geralmente conservam os grupos $-OH$ e $-OCH_3$ como grupos substituintes no anel aromático (Figura 5.11) (Simoneit *et al.*, 1993). A maioria destes compostos foram já identificados na matéria particulada de amostras de fumo libertado durante os processos de combustão de madeira, sendo alguns deles considerados como compostos traçadores da combustão da biomassa (Simoneit *et al.*, 1993; Rogge *et al.*, 1998; Fine *et al.*, 2001; Fine *et al.*, 2002).

A par destes compostos aromáticos, existe um outro composto universalmente considerado como traçador de processos da combustão da biomassa: o levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucose) (Simoneit *et al.*, 1999). Este não é mais de que um produto da combustão da celulose, e resulta de reacções de clivagem das ligações glicosídicas 1 \rightarrow 4 entre as unidades de β -D-glucose constituintes da celulose, a temperaturas superiores a 300°C (Simoneit *et al.*, 1999).

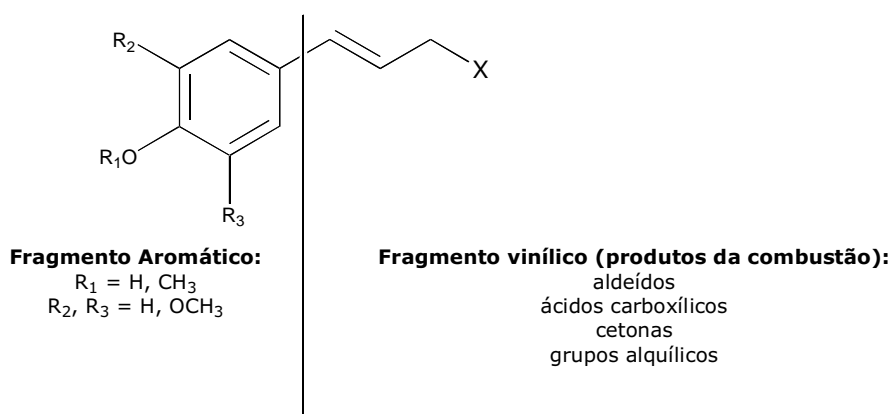


Figura 5.11 Representação esquemática dos produtos derivados dos processos de pirólise da lenhina (reproduzido de Simoneit *et al.* (1993)).

Assim, a presença de sinais típicos de estruturas derivadas de lenhinas nos espectros de RMN de ^{13}C da MOSA das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, coloca mais uma vez em evidência a importância dos processos de combustão da biomassa, durante os períodos de baixas temperaturas, nas

propriedades da componente orgânica das partículas atmosféricas. É de registrar que, aparentemente, a amostra de MOSA dos aerossóis recolhidos no período de Inverno apresenta o maior conteúdo neste tipo de estruturas. Note-se que a importância dos processos de combustão da biomassa nas propriedades da componente orgânica das partículas atmosféricas está de acordo e complementa os resultados obtidos no Capítulo 3 para o balanço mássico e global de carbono nestas amostras. Tendo-se concluído então acerca do perfil de variação sazonal da concentração mássica da fracção orgânica solúvel em água, os espectros de RMN de ^{13}C evidenciam que a este perfil de variação está associado um outro perfil de variação das características estruturais da MOSA.

É também de salientar que a ressonância na zona de desvios químicos de 95-110 ppm, geralmente atribuída a carbonos anoméricos de polissacarídeos, nos espectros das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno pode sofrer contribuição de carbonos não substituídos em posição *orto* relativamente aos grupos metoxilo das unidades de guaiacilo e siringilo das lenhinas (S2, S6 e G2 na Figura 5.9) (Hatfield *et al.*, 1987; Santos e Duarte, 1998).

Verifica-se que a amostra de Inverno apresenta o valor mais elevado (7,7%) para a área do sinal na zona de desvios químicos de 95-110 ppm, não sendo notório grandes diferenças entre as restantes amostras. É possível também verificar que os valores obtidos para as amostras de MOSA dos aerossóis são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para as substâncias húmicas de referência.

É ainda notório nos espectros das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, ressonância na zona de desvios químicos de 110-120 ppm, indicativo da presença de átomos de carbono insaturados (com hibridação *sp*²) não substituídos.

O espectro da amostra de Outono exhibe ainda um sinal bem definido, correspondente a 5% da área total do espectro, atribuído a átomos de carbono de grupos carbonilo de cetonas e de aldeídos. A presença deste tipo de estruturas na amostra de Outono poderá ser explicada pela ocorrência das reacções de oxidação das unidades estruturais constituintes das lenhinas (Figura 5.11) durante os processos de queima da madeira (Simoneit *et al.*, 1993; Rogge *et al.*, 1998).

De um modo geral, a comparação das áreas da região dos grupos carbonilo (190-230 ppm) e dos grupos carboxilo (190-160 ppm) obtidas para as amostras de MOSA dos aerossóis com as áreas obtidas para as substâncias húmicas de referência, permite inferir sobre o menor grau de oxidação exibido pelas amostras de MOSA dos

aerossóis. Este mesmo facto está de acordo com os resultados obtidos para os valores da razão atómica O/C destas amostras (Tabela 5.4, secção 5.4).

Ainda no que se refere à região dos desvios químicos de 60-95 ppm, atribuída a carbonos alifáticos ligados por ligações simples a um átomo de oxigénio ou azoto, não é possível distinguir um perfil de variação sazonal no valor percentual das áreas (Tabela 5.5) desta região entre as diferentes amostras de MOSA dos aerossóis. Contudo, verifica-se que os valores obtidos para este tipo de amostras são da mesma ordem de grandeza dos valores calculados para as substâncias húmicas de referência.

5.7. Espectroscopia de UV-Vis dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos

A Figura 5.12 apresenta os espectros de UV-Vis dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos. No caso particular de Moitinhos, os espectros encontram-se agrupados de acordo com os diferentes períodos sazonais. É ainda de salientar que para efeitos de comparação, cada um dos espectros de UV-Vis foi normalizado para o conteúdo de COD da amostra respectiva e para o percurso óptico utilizado. Assim, os espectros são apresentados sob a forma de absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm).

Os espectros de UV-Vis dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos, são análogos aos das substâncias húmicas naturais (Senesi *et al.*, 1989), apresentando absorvâncias que decrescem uniformemente para maiores comprimentos de onda.

Avaliar sobre as características estruturais da matéria orgânica a partir de espectros de UV-Vis semelhantes aos da Figura 5.12 é muito limitado. Contudo, é possível retirar algumas conclusões qualitativas com base na avaliação de determinados parâmetros calculados a partir dos espectros de UV-Vis. Em particular, em estudos efectuados com substâncias húmicas naturais, os valores da razão E_{250}/E_{365} (absorvâncias a 250 nm e a 365 nm) têm sido relacionados com o tamanho molecular e a aromaticidade, tendo sido obtidos valores de E_{250}/E_{365} maiores para substâncias húmicas com menores tamanhos moleculares e menor aromaticidade (De Haan, 1983; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Duarte *et al.*, 2003). A Figura 5.13 apresenta

os resultados obtidos para a razão E_{250}/E_{365} dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos.

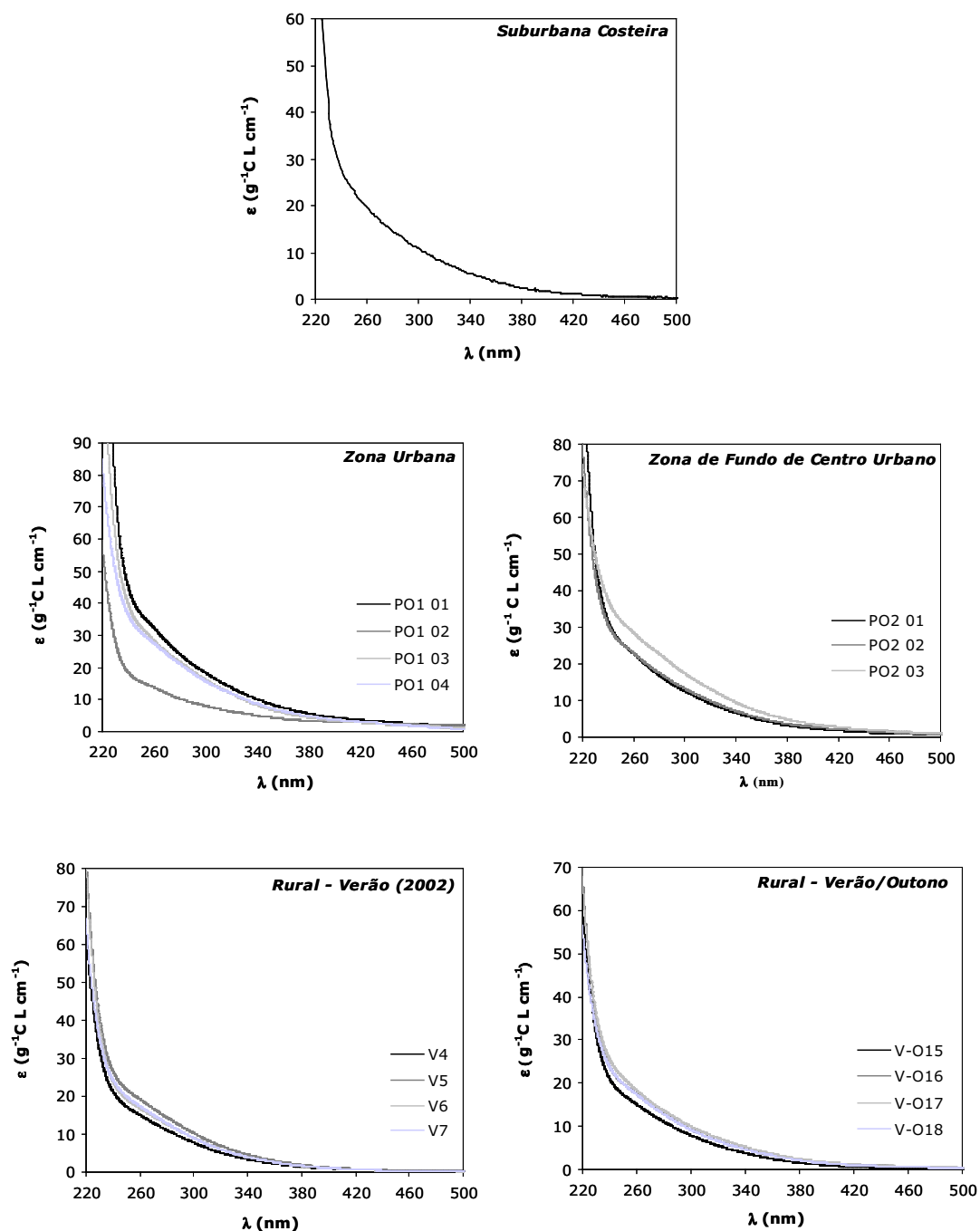


Figura 5.12 Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm) dos extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas na zona suburbana costeira (Aveiro), nas zonas urbana e de fundo de centro urbano (Porto) e na zona rural (Moitinhos).

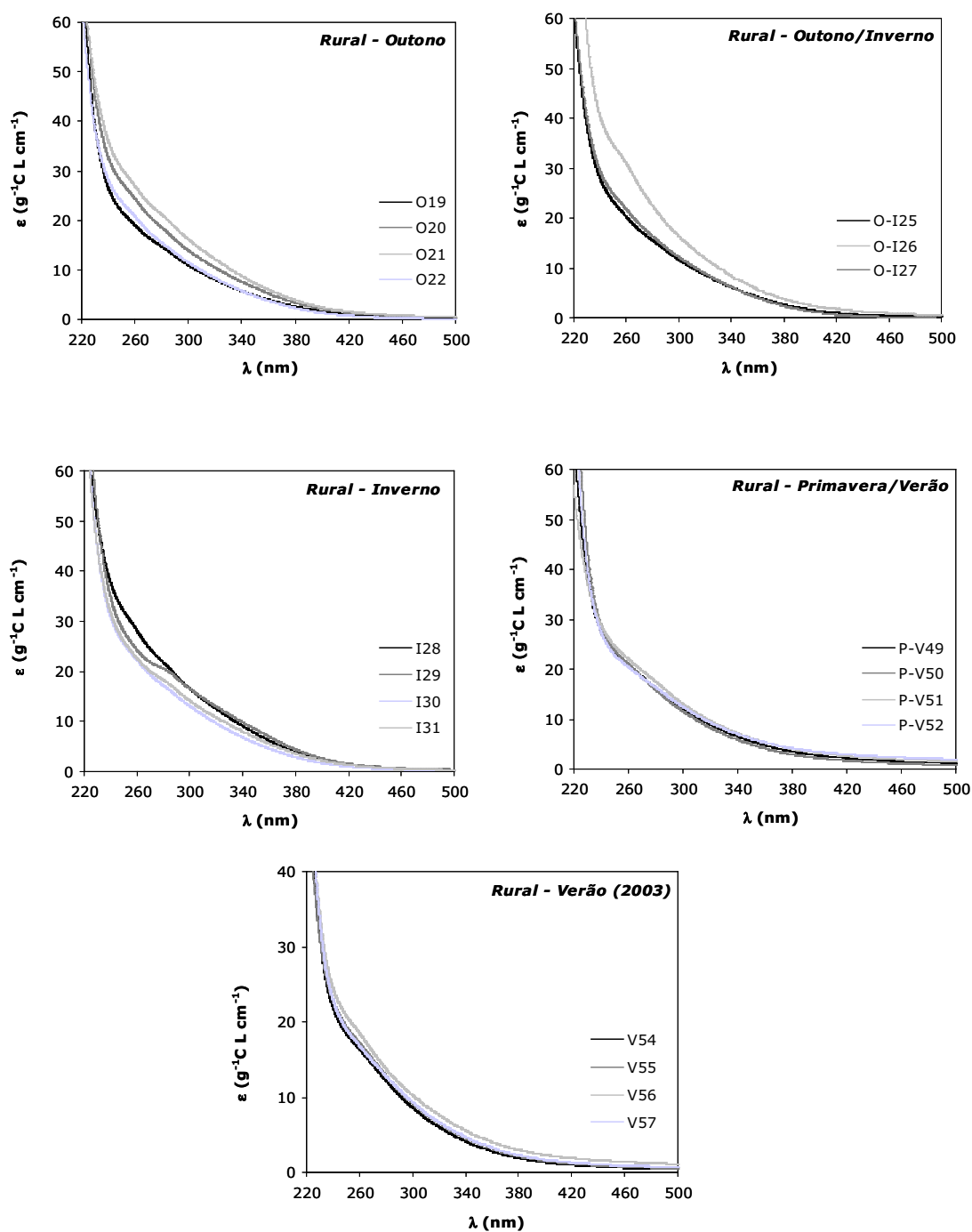


Figura 5.12 (Continuação).

No que se refere às amostras de Moitinhos, a Figura 5.13. evidencia uma diminuição progressiva dos valores da razão E_{250}/E_{365} segundo a ordem, Verão (2002), Verão/Outono, Outono, Outono/Inverno e Inverno. Os valores desta razão voltam a aumentar para as amostras de Verão (2003), recolhidas em igual período e após um

ano das amostras de Verão (2002). Contudo, é verificado um comportamento diferente para as amostras de Primavera/Verão, em que estas apresentam valores da razão E_{250}/E_{365} semelhantes aos obtidos para as amostras de Inverno. Tal como foi constatado através da espectroscopia de RMN de ^{13}C (Tabela 5.5), e à semelhança do que sucede com as substâncias húmicas naturais (Peuravuori e Pihlaja, 1997; Duarte *et al.*, 2003), a diminuição dos valores da razão E_{250}/E_{365} coincide com o aumento da percentagem de aromaticidade das amostras. No entanto, esta relação parece falhar para as amostras de Primavera/Verão, para as quais a espectroscopia de RMN de ^{13}C revela uma percentagem de aromaticidade inferior à verificada para as amostras de Inverno, e idêntica à das amostras de Verão (2003).

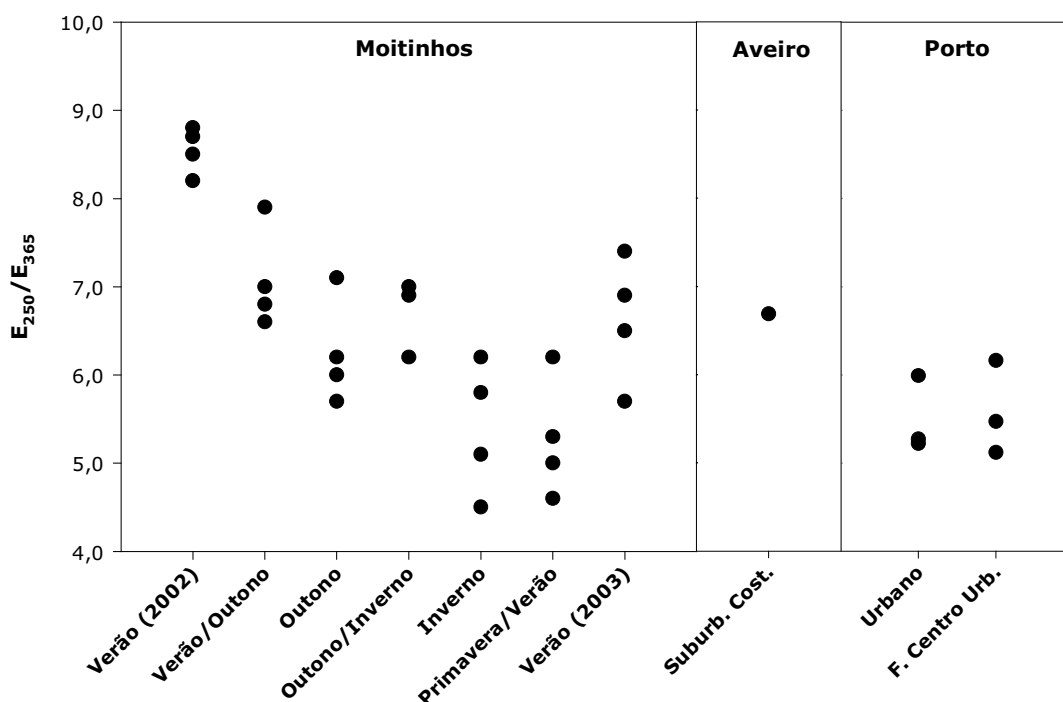


Figura 5.13 Razão E_{250}/E_{365} dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos.

Como se sabe, em situações em que se verifique um elevado conteúdo de compostos com múltiplas ligações insaturadas, como é o caso das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, irá ocorrer uma predominância da conjugação entre as várias orbitais π -ligantes, a qual se traduz pela diminuição do intervalo de

energia entre as orbitais π e π^* . O resultado deste tipo de conjugação exprime-se com o aumento dos valores de absorptividade específica, a deslocação das absorvâncias para maiores comprimentos de onda (Williams e Fleming, 1973) e a diminuição da razão E_{250}/E_{365} . No que se refere aos valores anormalmente baixos da razão E_{250}/E_{365} das amostras de Primavera/Verão, estes poderão resultar de uma série de fenómenos dos quais se destacam a contribuição de diferentes tipos de cromóforos, a natureza dos grupos substituintes em estruturas do tipo $-R_1CH=CHR_2-$ ou mesmo o efeito do tamanho molecular da matéria orgânica.

Em relação aos valores da razão E_{250}/E_{365} dos extractos aquosos das amostras das zonas urbana e de fundo de centro urbano, não se verificam diferenças significativas entre os valores obtidos para os dois locais de amostragem. Adicionalmente, é possível verificar que os valores da razão E_{250}/E_{365} são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para as amostras recolhidas nos períodos de Inverno e Primavera/Verão em Moitinhos, o que sugere que as amostras recolhidas no Porto contêm compostos cromóforos cuja natureza será semelhante aos das amostras recolhidas em Moitinhos.

No que diz respeito à razão E_{250}/E_{365} da amostra de Aveiro, obteve-se um valor próximo dos valores estimados para algumas das amostras de Moitinhos, como é o caso das amostras de Verão (2003), mas superior aos valores estimados para as amostras recolhidas no Porto.

Adicionalmente à estimativa das razões E_{250}/E_{365} para cada um dos extractos aquosos das amostras de aerossóis, procedeu-se também à avaliação dos valores das absorptividades específicas (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) a 280 nm para cada um dos extractos aquosos. A Figura 5.14 apresenta uma sistematização destes valores.

Em amostras de matéria orgânica dissolvida em águas naturais, os valores da absorptividade específica a 280 nm também têm sido relacionados com a percentagem de aromaticidade, bem como com o tamanho molecular da matéria orgânica (Chin *et al.*, 1994; Peuravuori e Pihlaja, 1997). No entanto, num trabalho mais recente (Weishaar *et al.*, 2003) foi utilizado o comprimento de onda de 254 nm para relacionar os valores da absorptividade específica com a percentagem de aromaticidade determinada por espectroscopia de RMN de ^{13}C . No caso dos extractos aquosos dos aerossóis, será mais adequada a utilização do comprimento de onda a 280 nm, dado que a absorvância nesta região é normalmente atribuída a transições π - π^* de estruturas aromáticas tais como substâncias fenólicas, ácido benzóico, derivados de anilinas, polienos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Williams e Fleming,

1973; Chin *et al.*, 1994; Peuravuori e Pihlaja, 1997), enquanto que a comprimentos de onda mais baixos há um aumento exponencial da interferência de espécies inorgânicas, presentes nos extractos aquosos, nos valores da absorptividade específica.

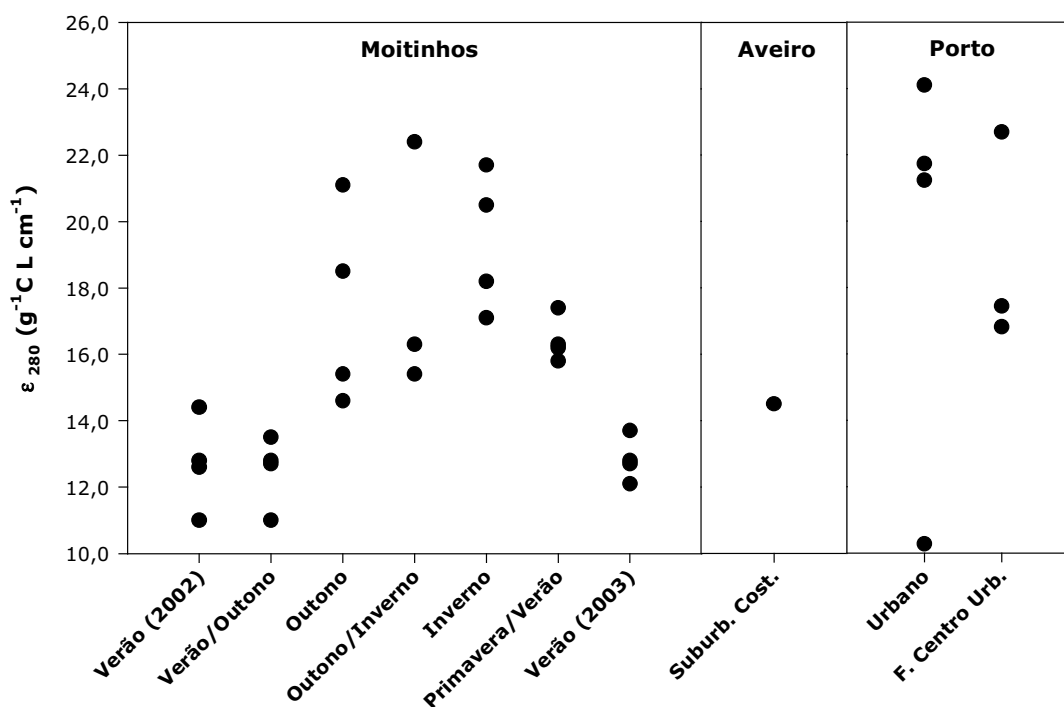


Figura 5.14 Absorptividade específica a 280 nm (ϵ_{280} , g⁻¹C L cm⁻¹) dos extractos aquosos de cada uma das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos.

No que se refere às amostras recolhidas em Moitinhos, a análise da Figura 5.14 mostra que os extractos aquosos das amostras de Outono, Outono/Inverno e de Inverno apresentam valores da absorptividade específica a 280 nm superiores aos verificados para os restantes períodos de Verão, Verão/Outono e Primavera/Verão. À semelhança do que é registado para as substância húmicas naturais, este aparente aumento dos valores da absorptividade específica a 280 nm com a percentagem de aromaticidade da matéria orgânica sugere a ocorrência de uma correlação entre estes dois parâmetros. Assim, na Figura 5.15 foram comparadas as médias dos valores da absorptividade específica a 280 nm para cada conjunto de extractos aquosos das amostras de Moitinhos com a percentagem de aromaticidade estimada através da espectroscopia de RMN de ¹³C. Verificou-se, com um grau de confiança de 95%, que

existe uma correlação significativa entre os valores da absorptividade específica a 280 nm e a percentagem de aromaticidade estimada por espectroscopia de RMN de ^{13}C . Esta analogia entre a absorptividade específica a 280 nm e a percentagem de aromaticidade da matéria orgânica deverá ser, contudo, validada para um número mais elevado de amostras características de outros ambientes atmosféricos.

O facto de a regressão linear não interceptar a ordenada na origem poderá reflectir a presença de outro tipo de estruturas não insaturadas que não apresentam ressonância na zona aromática do espectro de RMN de ^{13}C mas que absorvem a 280 nm (por exemplo, grupos carbonilo), e que podem também contribuir para os valores da absorptividade específica a 280 nm (Weishaar *et al.*, 2003).

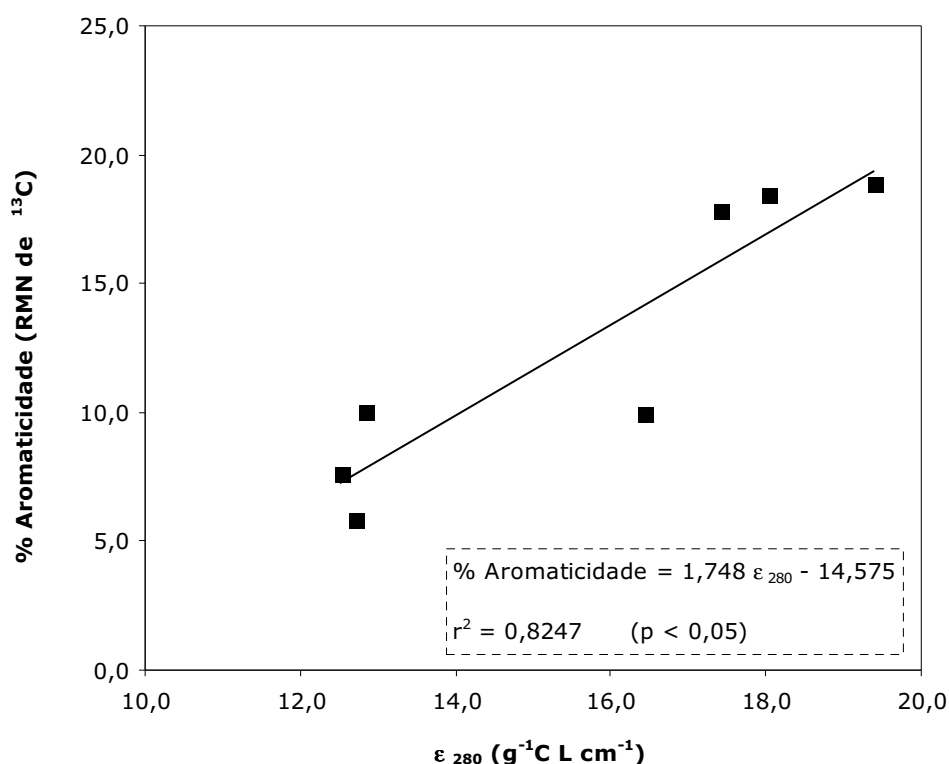


Figura 5.15 Absorptividade específica a 280 nm (ϵ_{280} , $\text{g}^{-1}\text{C L cm}^{-1}$) *versus* percentagem de aromaticidade (estimada por espectroscopia de RMN de ^{13}C) para os extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas em Moitinhos.

Em relação às amostras das zonas urbana e de fundo de centro urbano, destaca-se na Figura 5.14 um valor de absorptividade específica anormalmente baixo obtido para a zona urbana. A amostra de partículas atmosféricas correspondente a

este extracto aquoso foi recolhida durante um período de fim-de-semana, altura em que diminuem as actividades antropogénicas, como o tráfego automóvel, as quais são responsáveis pela presença de, entre outros, compostos aromáticos e outro tipo de estruturas insaturadas que absorvem a este comprimento de onda (Alves *et al.*, 2002). No que se refere às restantes amostras das zonas urbana e de fundo de centro urbano, os valores obtidos para a absorptividade específica a 280 nm são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para as amostras recolhidas entre os períodos do Outono e Inverno em Moitinhos, o que sugere que o conteúdo em compostos com múltiplas ligações insaturadas nas amostras recolhidas no Porto deverá ser da mesma ordem de grandeza das amostras recolhidas em Moitinhos entre o Outono e o Inverno.

No que diz respeito à amostra de Aveiro, obteve-se um valor próximo dos valores estimados para algumas das amostras de Moitinhos, como é o caso das amostras de Verão (2002) e (2003), mas inferior aos valores obtidos para as amostras recolhidas no Porto.

5.8. Espectroscopia de FM-3D dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos

Na literatura, a aplicação da técnica de fluorescência molecular (FM) ao estudo das propriedades fluorescentes da matéria orgânica dos extractos aquosos de aerossóis reduz-se apenas à obtenção de espectros de emissão (Krivácsy *et al.*, 2001b; Kiss *et al.*, 2002). O típico espectro de emissão obtido para os extractos aquosos resume-se a uma banda larga representativa do conjunto dos diferentes tipos de fluoróforos presentes nas amostras. Sendo muito limitadas as conclusões acerca das propriedades fluorescentes da MOSA de aerossóis retiradas deste tipo de espectros, a análise dos espectros de fluorescência das amostras segundo três variáveis (FM-3D), comprimento de onda de emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), comprimento de onda de excitação ($\lambda_{\text{excitação}}$) e intensidade de fluorescência, constitui uma vantagem na obtenção de uma visão integral sobre as características fluorescentes da MOSA das partículas atmosféricas.

A Figura 5.16 apresenta os espectros de FM-3D dos extractos aquosos dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Aveiro (Duarte *et al.*, 2004), Porto e Moitinhos. No caso particular de Moitinhos, optou-se por apresentar apenas os espectros de

algumas das amostras representativas de cada período sazonal. Para evitar efeitos de concentração, cada um dos espectros foi normalizado para o conteúdo de COD da amostra respectiva, bem como para o valor máximo da intensidade de fluorescência. Assim, os espectros de FM-3D são apresentados sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C L}$) *versus* $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

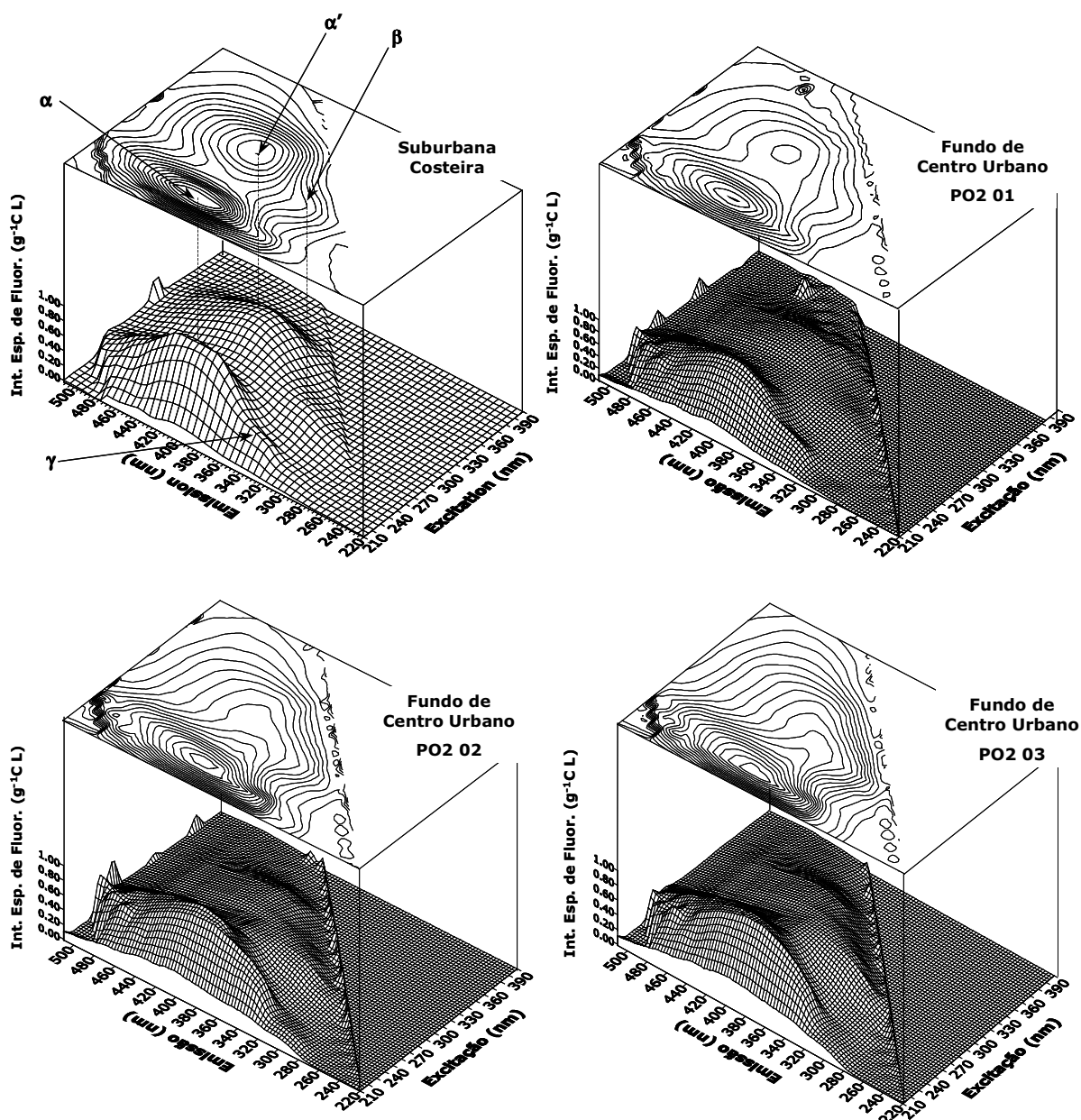


Figura 5.16 Espectros de FM-3D dos extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos (ver Figura 5.12 para a legenda).

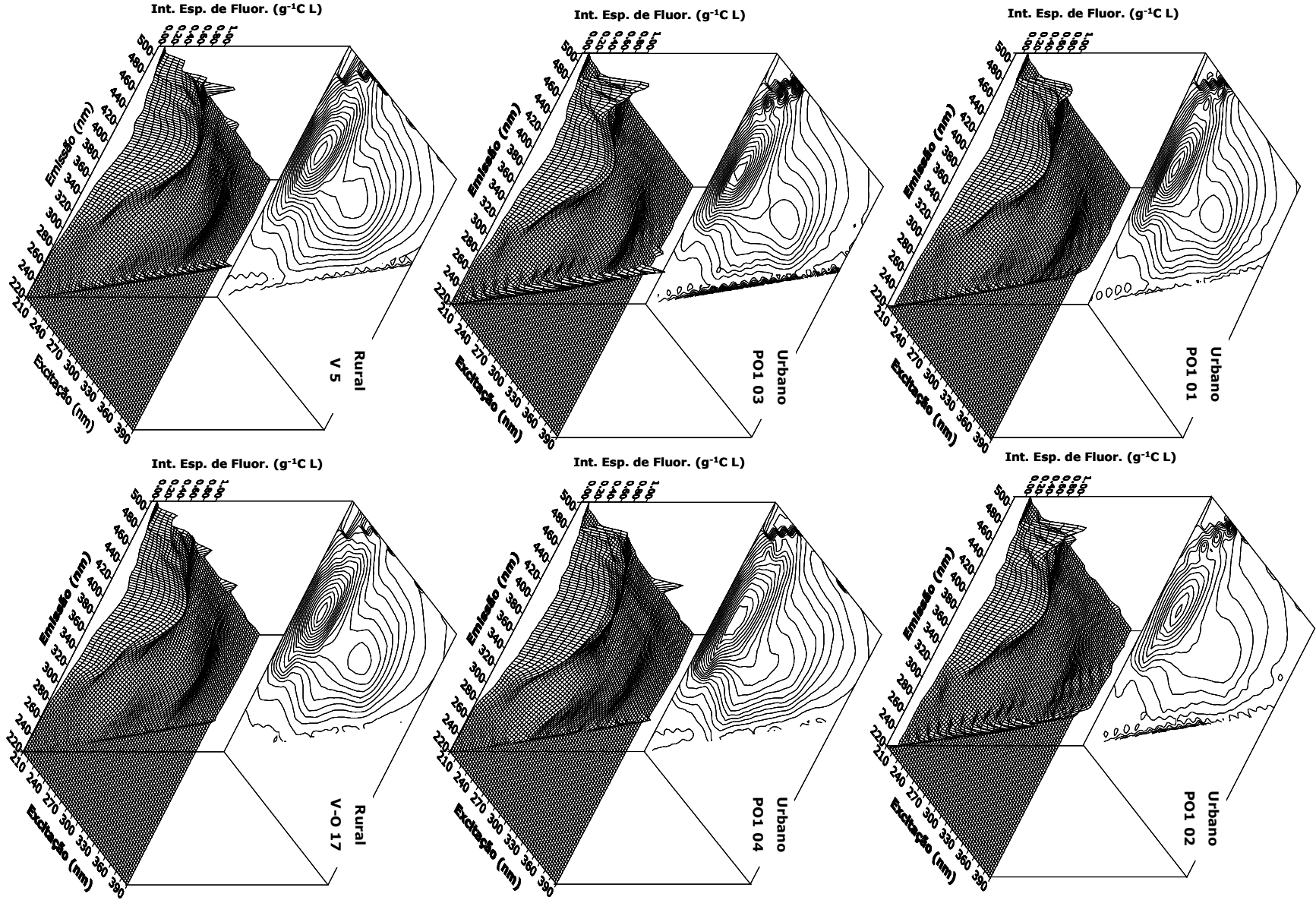


Figura 5.16 (Continuação).

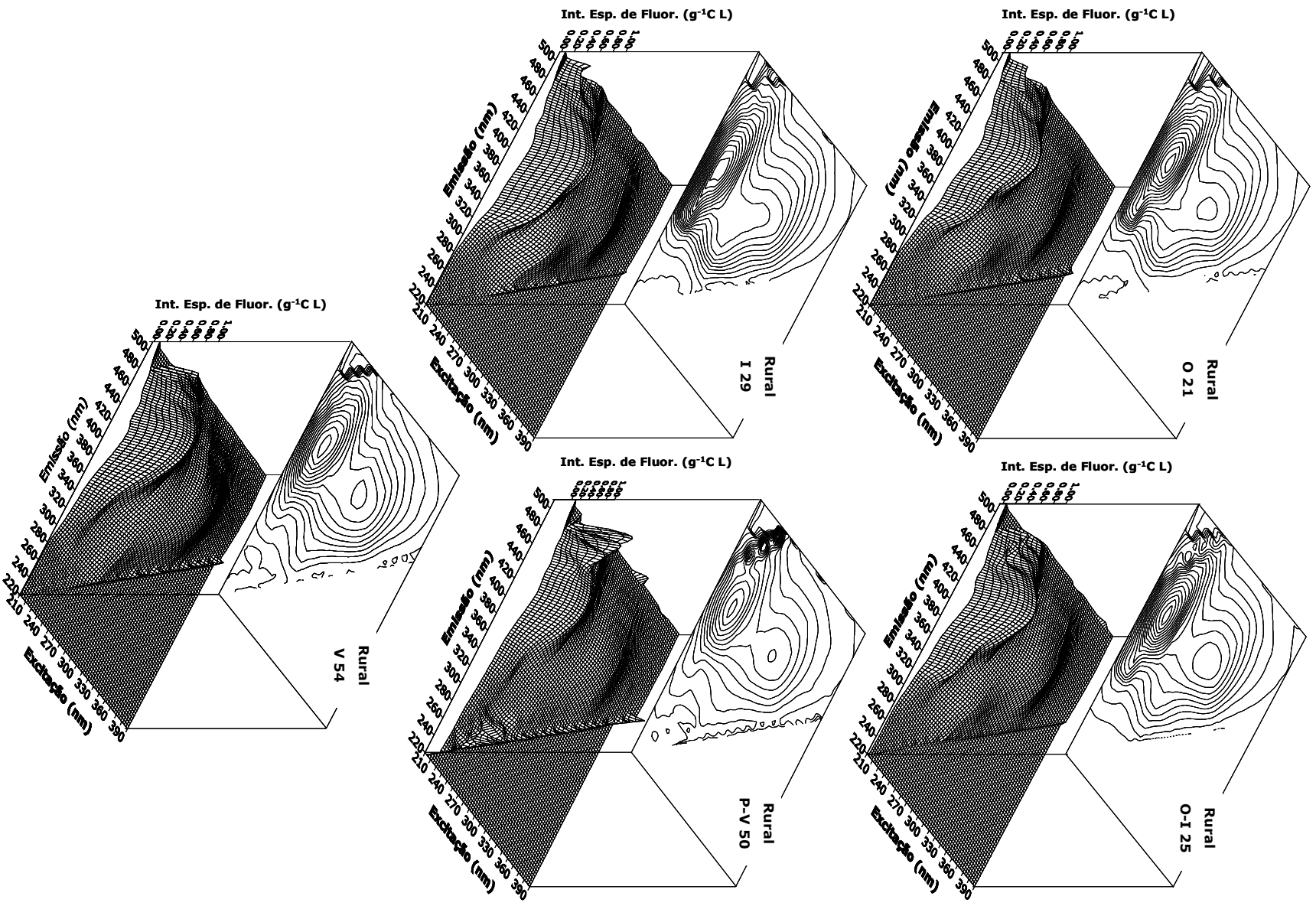


Figura 5.16 (Continuação).

Numa primeira análise dos espectros de FM-3D, é possível distinguir duas espécies de fluoróforos, comuns a todos os espectros dos extractos aquosos, a diferentes $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}}$: 238-240/400-410 nm (designado por α no espectro da amostra da zona suburbana costeira) e 300-310/400-410 nm (designado por α' no espectro da amostra da zona suburbana costeira). Verifica-se, em todos os espectros, que a intensidade específica do segundo fluoróforo (α') é inferior à do primeiro (α). Alguns dos espectros de FM-3D, representados sob a forma de superfície, revelam ainda a existência de dois ombros aos $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 280/340$ nm (designado por β no espectro da amostra da zona suburbana costeira) e $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 230/350$ nm (designado por γ no espectro da amostra da zona suburbana costeira).

De um modo geral, espectros de FM-3D de matéria orgânica de diferentes ambientes aquáticos apresentam bandas localizadas na mesma região dos fluoróforos α e α' , as quais têm sido associadas à presença de compostos do tipo húmico (Coble, 1996; Patel-Sorrentino *et al.*, 2002; Yamashita e Tanoue, 2003; Burdige *et al.*, 2004). McKnight *et al.* (2001) também identificaram, em espectros de FM-3D de ácidos fúlvicos aquáticos com influência terrestre e derivados de actividade microbiana, bandas aos mesmos $\lambda_{\text{emissão}}/\lambda_{\text{excitação}}$ dos fluoróforos α e α' . Uma banda ao mesmo $\lambda_{\text{excitação}}$ da banda α' foi também identificada em espectros de FM-3D de amostras de água de origem marinha, tendo sido também atribuída a compostos do tipo húmico (Parlanti *et al.*, 2000).

Burdige *et al.* (2004) identificaram, em espectros de FM-3D de matéria orgânica de águas intersticiais de sedimentos marinhos, um pico na mesma gama de $\lambda_{\text{excitação}}$ e $\lambda_{\text{emissão}}$ do pico γ ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 230/350$ nm). Os autores atribuíram a fluorescência nesta gama de comprimentos de onda a compostos como o triptofano e a tirosina. Os mesmos autores confirmam ainda que, estes compostos exibem um segundo sinal de fluorescência localizado a valores de $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}}$ superiores e na gama do pico β ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 280/340$ nm). Este segundo sinal foi também identificado por Coble (1996) em espectros de FM-3D de matéria orgânica de diferentes ambientes aquáticos.

Em relação ao pico β , a $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 280/340$ nm, aparentemente a sua presença não é sistemática nos espectros das várias amostras dos extractos aquosos, o que sugere a sua utilização para distinguir amostras de MOSA de aerossóis atmosféricos. Uma vez que a diferença entre o $\lambda_{\text{emissão}} = 340$ nm e o $\lambda_{\text{excitação}} = 280$ nm é de 60 nm, sugere-se a utilização da fluorescência molecular síncrona (FMS) a um $\Delta\lambda$

de 60 nm para fazer a distinção entre os diversos extractos aquosos. Na Figura 5.17. são apresentados os espectros de FMS, para um $\Delta\lambda=60$ nm, de cada um dos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos em Aveiro, Porto e Moitinhos. Os espectros são apresentados sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C L}$) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm) e foram obtidos a partir dos respectivos espectros de FM-3D aplicando a fórmula $\lambda_{\text{emissão}}=\lambda_{\text{excitação}}+\Delta\lambda$, em que $\Delta\lambda=60$ nm.

De um modo geral, os espectros de FMS apresentam entre uma a duas bandas localizadas a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}=330$ nm. A banda a $\lambda_{\text{excitação}}=330$ nm, que em espectros de FMS ($\Delta\lambda=30$ nm) de matéria orgânica de águas superficiais é atribuída materiais do tipo húmico (Lu *et al.*, 2003), é sistemática em todos os espectros de FMS dos extractos aquosos.

Já a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm é inexistente ou surge como um ombro mal definido, nos espectros dos extractos aquosos das amostras recolhidas em Moitinhos nos períodos de Verão (2002), Primavera/Verão e Verão (2003). No entanto, é possível verificar que a intensidade relativa desta banda aumenta progressivamente para os restantes períodos sazonais segundo a ordem: Verão/Outono, Outono/Inverno, Inverno e Outono.

Um pico a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 280$ nm foi também identificado em espectros de FMS, com $\Delta\lambda=60$ nm, de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos extraídos de um efluente de uma fábrica de pasta Kraft branqueada e de águas superficiais recolhidas a jusante do local de descarga deste efluente (Santos *et al.*, 2000b). No mesmo trabalho, verificou-se também que este pico se encontra ausente em espectros de substâncias húmicas extraídas de águas superficiais recolhidas num local não poluído a montante do ponto de descarga do efluente. A existência do fluoróforo a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 280$ nm nos espectros de FMS foi associado à presença de matéria orgânica do efluente, a qual apresenta um elevado conteúdo em estruturas derivadas de lenhinas (Santos *et al.*, 2000a, 2000b).

No caso particular dos espectros de FMS dos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos em Moitinhos nos períodos de Outono/Inverno, Outono e Inverno, a banda a $\lambda_{\text{excitação}}=280$ nm poderá estar maioritariamente associada à presença de estruturas derivadas das lenhinas resultantes dos processos de queima da madeira. Esta hipótese é corroborada pelas espectroscopias de RMN de ^{13}C e FTIR, as quais revelaram a presença de sinais típicos de unidades estruturais das lenhinas nos espectros da MOSA dos aerossóis recolhidos nestes períodos sazonais.

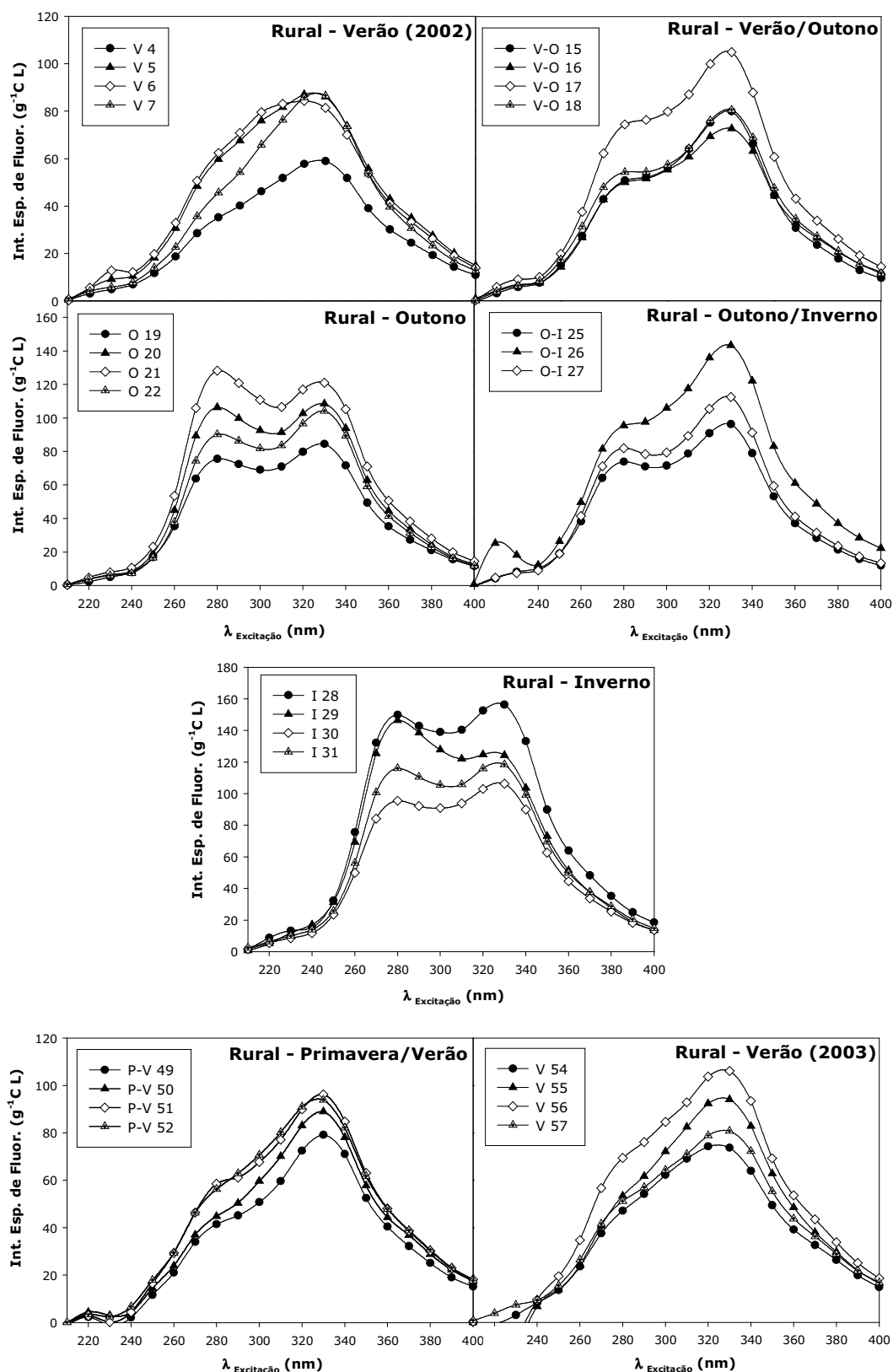


Figura 5.17 Espectros de FMS ($\Delta\lambda=60$ nm) dos extractos aquosos dos aerossóis colhidos em Moitinhos (rural), Aveiro (suburbana costeira) e Porto (urbano e fundo de cento urbano).

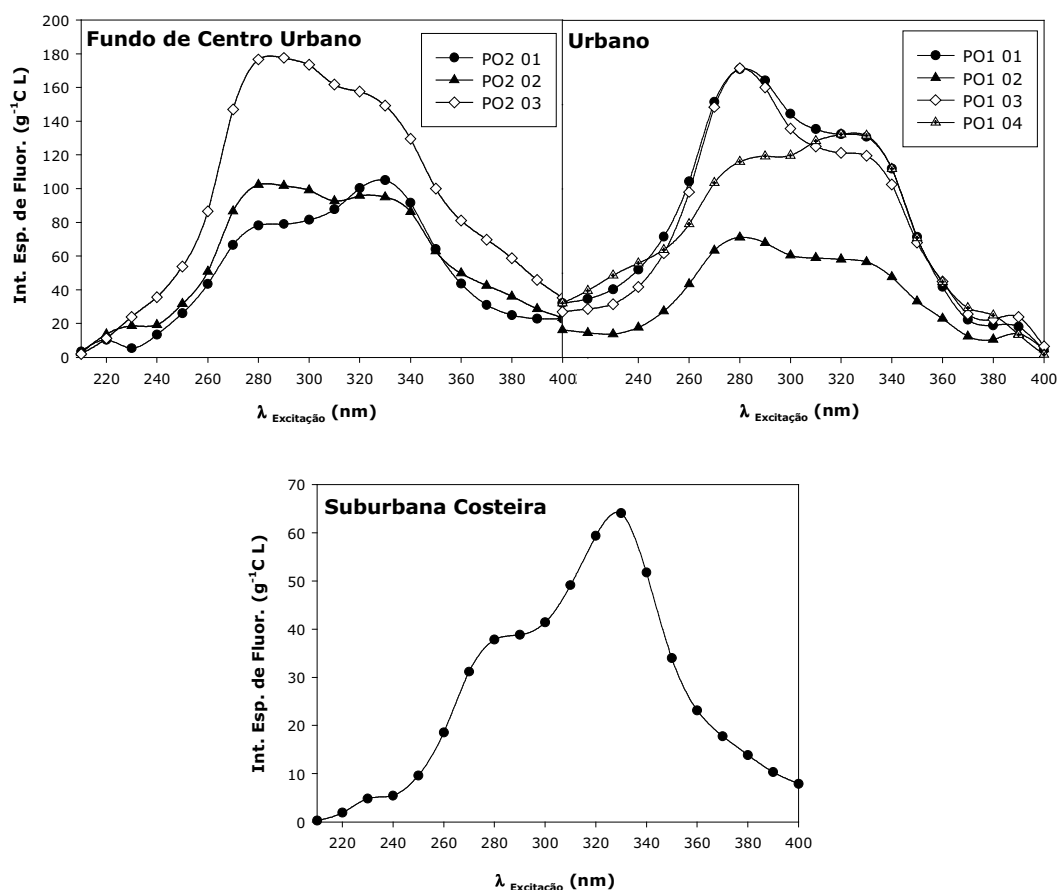


Figura 5.17 (Continuação).

Os espectros de FMS dos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos no Porto e em Aveiro, apresentam também uma banda a $\lambda_{\text{excitação}} \approx 280$ nm, a qual poderá estar também relacionada com a presença de estruturas aromáticas, provavelmente emitidas para atmosfera nos gases de escape de veículos motorizados, ou formadas na atmosfera por intermédio de processos de fotooxidação de compostos orgânicos voláteis. A corroborar a presença deste tipo de estruturas na matéria orgânica particulada, está o trabalho de Fraser *et al.* (1998), que em amostras de partículas finas colhidas num túnel com intenso tráfego automóvel na cidade de Los Angeles (EUA), identificaram compostos como os ácidos benzenodicarboxílicos com substituição 1,2-, 1,3-, 1,4-, ácidos benzenotricarboxílicos com substituição 1,2,4-, 1,2,3-, 1,3,5-, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico e o ácido 4-metil-1,2-benzeno dicarboxílico.

Ainda para as amostras recolhidas em Moitinhos, é possível verificar que a intensidade específica de fluorescência aumenta para os extractos aquosos dos

aerossóis recolhidos nos períodos sazonais do Outono/Inverno, Outono e Inverno relativamente aos restantes períodos sazonais. Note-se ainda que em cada período sazonal, os espectros de FMS dos extractos aquosos apresentam uma regularidade na forma e na intensidade específica de fluorescência.

Contudo, o mesmo não se verifica nos espectros de FMS dos extractos recolhidos no Porto. Recordando que estas últimas amostras foram recolhidas com intervalos de 48 horas, a variabilidade na intensidade específica de fluorescência e na resolução das bandas a $\lambda_{\text{excitação}} \approx 280 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{excitação}} \approx 330 \text{ nm}$, realça o efeito imediato das actividades antropogénicas na composição da MOSA de aerossóis característicos de zonas urbanas e de fundo de centro urbano. Em contrapartida, num ambiente rural, de que Moitinhos é um exemplo, os espectros de FMS sugerem uma estabilidade na composição da MOSA durante cada período sazonal (~ 1 mês). Verifica-se, contudo, uma variação das propriedades fluorescentes da MOSA em função das diferentes condições meteorológicas, o que está de acordo com os resultados obtidos nas espectroscopias de RMN de ^{13}C e FTIR.

Na Figura 5.18 encontra-se representada graficamente a razão entre os valores da intensidade específica de fluorescência a $\lambda_{\text{excitação}} = 280 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{excitação}} = 330 \text{ nm}$ ($\text{IF}_{280}/\text{IF}_{330}$) para cada um dos extractos aquosos.

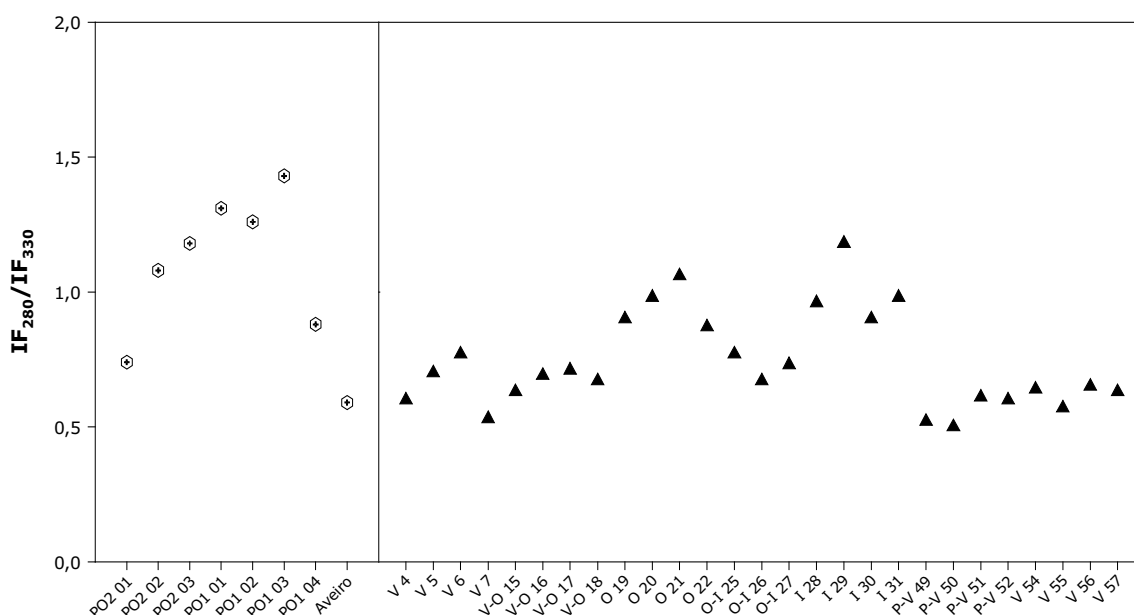


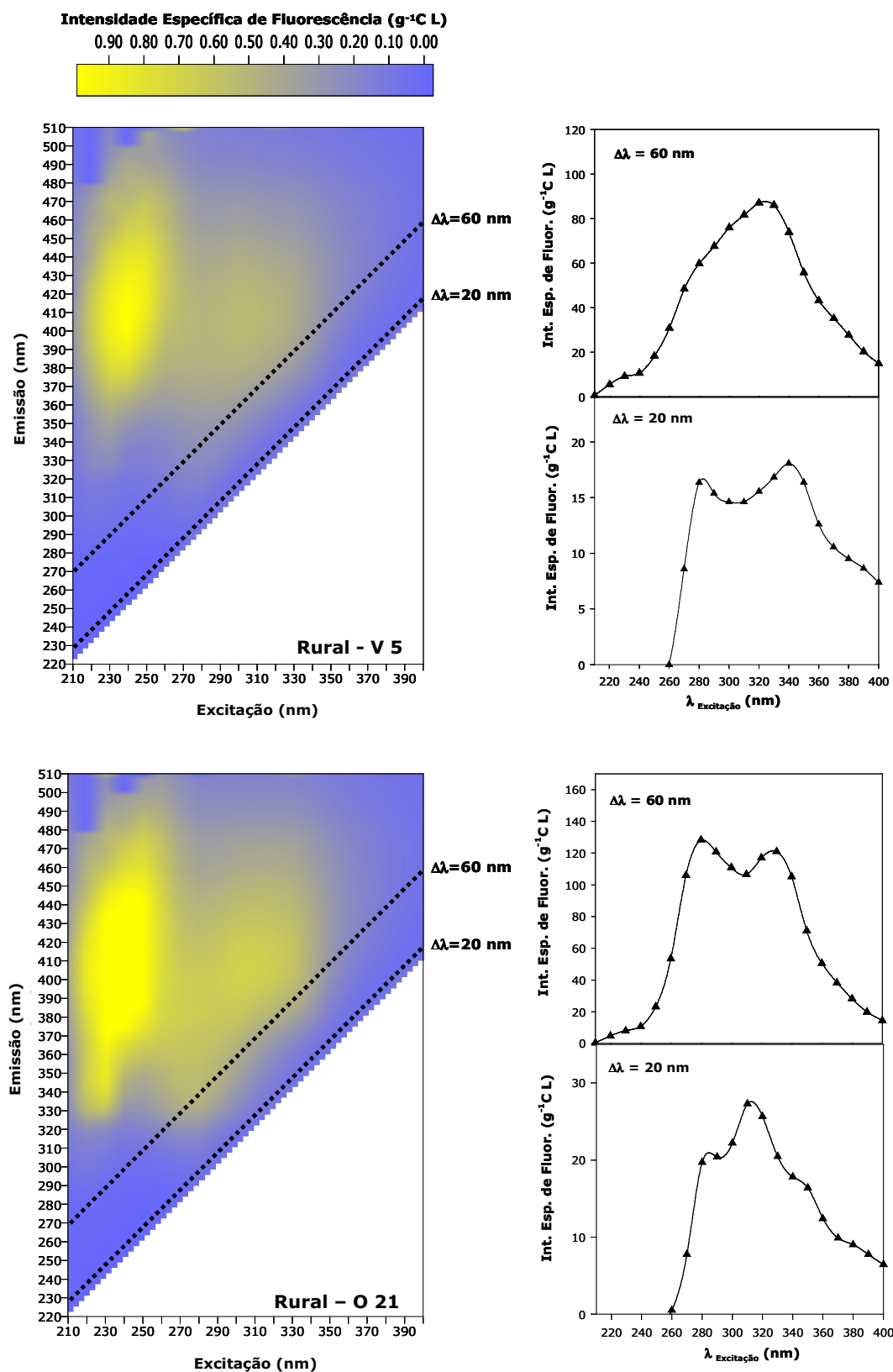
Figura 5.18 Razão $\text{IF}_{280}/\text{IF}_{330}$ dos espectros de FMS ($\Delta\lambda=60 \text{ nm}$) para cada um dos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos em Moitinhos (rural), Aveiro (suburbana costeira) e Porto (urbano e fundo de centro urbano).

A análise da Figura 5.18 permite verificar que, os extractos aquosos das amostras recolhidas no Porto são de um modo geral mais fluorescentes a menores comprimentos de onda do que os extractos aquosos das amostras recolhidas em Moitinhos. A excepção verifica-se para os extractos aquosos PO1 04 e PO2 01, que são mais fluorescentes a maiores comprimentos de onda. Este comportamento sugere a presença de componentes estruturais mais simples, com propriedades fluorescentes distintas, na matéria orgânica dos aerossóis recolhidos no Porto relativamente aos aerossóis de zonas rurais. É de salientar, que a presença de grupos substituintes dadores de electrões (exemplo: -COOH) associados a estruturas aromáticas tendem a aumentar a intensidade de fluorescência deste tipo de estruturas (Hautala *et al.*, 2000), podendo também contribuir para que os extractos aquosos das amostras recolhidas no Porto sejam mais fluorescentes a menores comprimentos de onda.

Note-se que existe ainda alguma controvérsia acerca do melhor valor de $\Delta\lambda$ para a realização de espectros de FMS no estudo das propriedades fluorescentes da matéria orgânica. Peuravuori *et al.* (2002) afirma que um valor de $\Delta\lambda=18$ nm permite a obtenção de espectros com bandas mais bem resolvidas. Contudo, os espectros que são registados com este valor de $\Delta\lambda$ apresentam menor intensidade e maior razão sinal/ruído do que os espectros registados com valores de $\Delta\lambda$ superiores (exemplo: 40 nm e 60 nm) (Westerhoff *et al.*, 2001). Em contrapartida, estes últimos apresentam bandas com menor resolução do que os primeiros.

Tendo em conta esta controvérsia no valor de $\Delta\lambda$ mais adequado, foram também construídos espectros de FMS com $\Delta\lambda=20$ nm a partir dos espectros de FM-3D dos extractos aquosos. Na Figura 5.19 são apresentados alguns exemplos dos espectros obtidos para alguns dos extractos aquosos.

É possível verificar na Figura 5.19 que, os espectros de FMS com $\Delta\lambda=60$ nm e $\Delta\lambda=20$ nm não são mais do que perfis diagonais dos espectros de FM-3D. Constata-se que os espectros de FMS obtidos com $\Delta\lambda=20$ nm apresentam uma melhor resolução em termos do número de bandas que surgem a diferentes $\lambda_{\text{excitação}}$: 280-286 nm, 305-310 nm e 340-345 nm. É ainda de salientar o facto das bandas a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 280$ nm e $\lambda_{\text{excitação}}\approx 340$ nm serem comuns a todos os espectros dos diversos extractos aquosos, enquanto que a banda a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 310$ nm apenas surge em algumas amostras, a saber: em Moitinhos nas amostras V-O15 a V-O18, O-19 a O-22, O-I25 a O-I27 e I28 a I31, em todas as amostras da zona urbana e de fundo de centro urbano no Porto e na amostra da zona suburbana costeira. O aparecimento da banda a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 310$ nm nos espectros de FMS com $\Delta\lambda=20$ nm, coincide com o aumento da intensidade da banda a $\lambda_{\text{excitação}}\approx 280$ nm nos respectivos espectros de FMS com $\Delta\lambda=60$ nm.



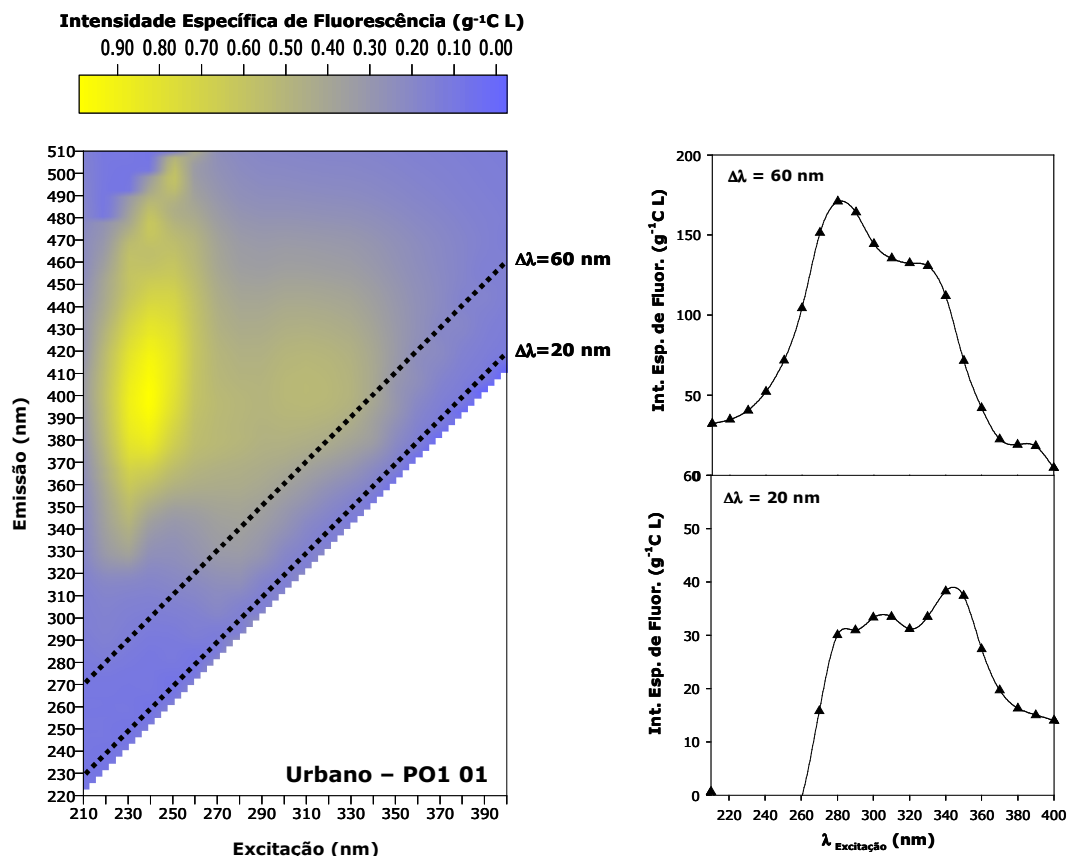


Figura 5.19 (Continuação).

5.8.1. Espectroscopia de FM-3D das fracções resultantes da aplicação da metodologia XAD-8/XAD-4 aos extractos aquosos dos aerossóis

Tirando partido da visão integral das características fluorescentes da MOSA das partículas atmosféricas oferecida pela técnica de FM-3D, foram também efectuados estudos sobre a influência do procedimento de extracção XAD-8/XAD-4 nas propriedades fluorescentes da matéria orgânica dos extractos aquosos (Duarte *et al.*, 2004). Nas Figuras 5.20 e 5.21 são apresentados os espectros de FM-3D dos extractos aquosos, dos eluatos XAD-8 e XAD-4 e dos efluentes XAD-8 e XAD-4 (Tabela 4.3, Capítulo 4) referentes ao tratamento de duas amostras de MOSA representativas de diferentes ambientes atmosféricos: amostra de Verão/Outono de Moitinhos (Figura 5.20) e amostra de Fundo de Centro Urbano do Porto (Figura 5.21). Para evitar efeitos de concentração, cada um dos espectros foi normalizado para o conteúdo de COD da fracção respectiva. Assim, os espectros são apresentados sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C L}$) *versus* $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

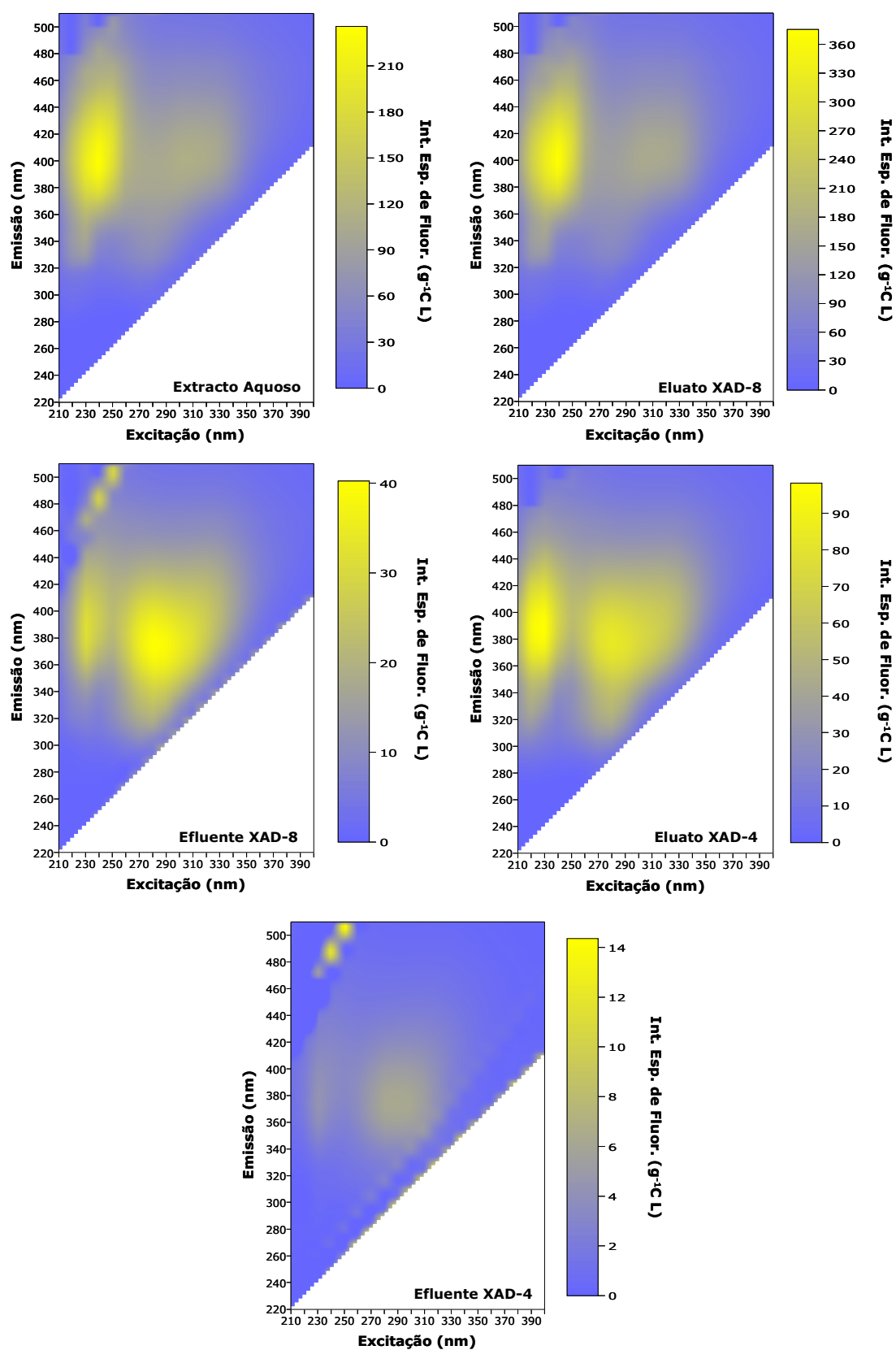


Figura 5.20 Espectros de FM-3D das fracções obtidas na extracção da amostra de Verão/Outono (Moitinhos) pela metodologia XAD-8/XAD-4.

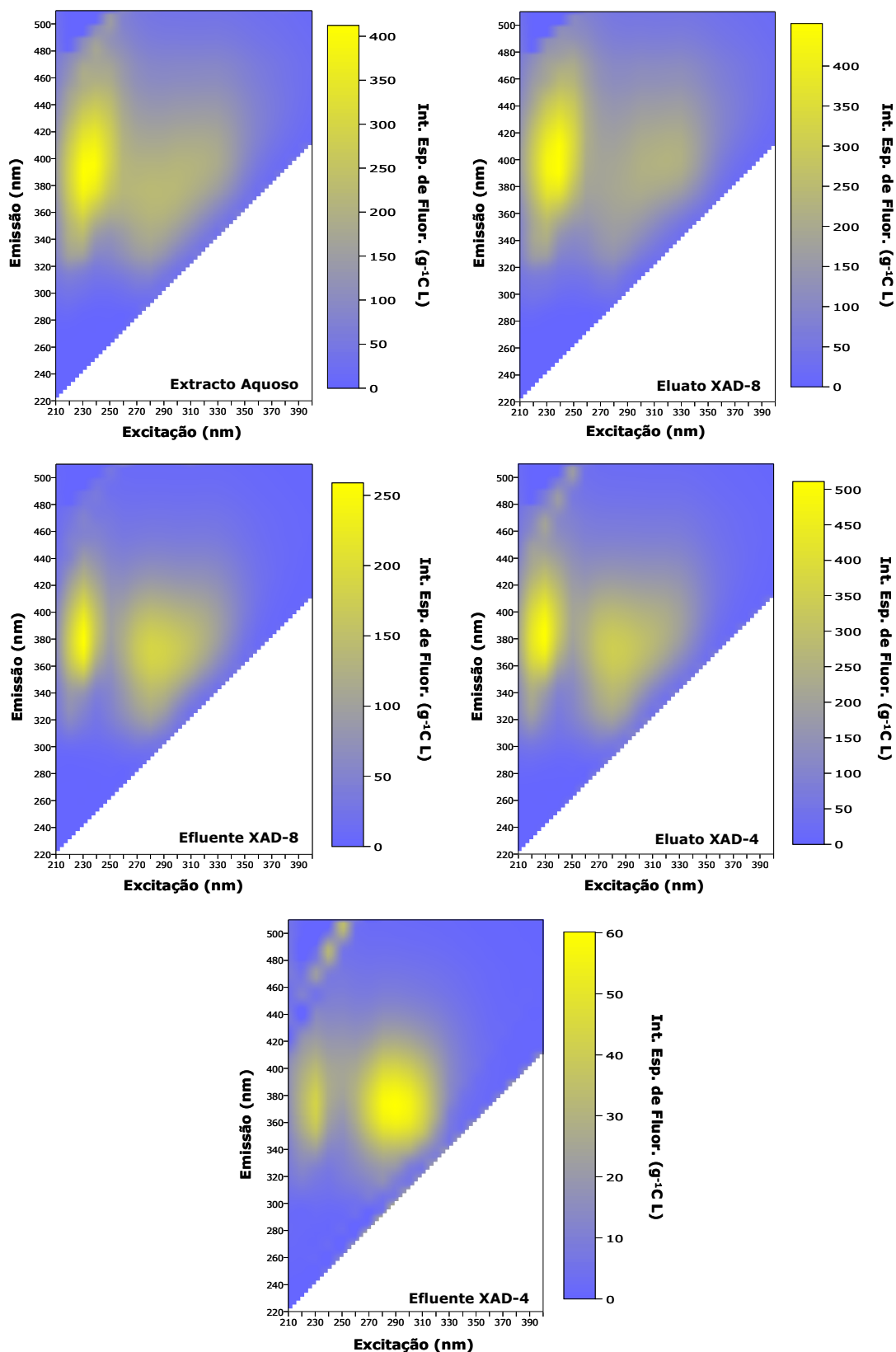


Figura 5.21 Espectros de FM-3D das fracções obtidas na extracção da amostra de Fundo de Centro Urbano (Porto) pela metodologia XAD-8/XAD-4.

Para ambos os casos das Figuras 5.20 e 5.21, é notória a semelhança entre o espectro do extracto aquoso e o espectro do eluato XAD-8 que, recorde-se, representa entre 71-78% da matéria orgânica presente no extracto aquoso original. À semelhança dos espectros dos extractos aquosos, é possível distinguir nos espectros dos eluatos XAD-8 os mesmos fluoróforos α , α' , β e γ já amplamente discutidos, o que confirma que esta fracção é altamente representativa da matéria orgânica originalmente presente nos extractos aquosos.

Já os espectros de FM-3D dos efluentes XAD-8, que recorde-se é constituído pelos compostos não retidos na resina XAD-8, evidenciam um pequeno desvio dos máximos de intensidade de fluorescência para menores comprimentos de onda relativamente aos máximos de intensidade de fluorescência dos espectros dos extractos aquosos. É notório que os efluentes XAD-8 continuam a exibir os mesmos fluoróforos α , α' , β e γ . Contudo, verifica-se um aumento da intensidade relativa do fluoróforo α' relativamente aos restantes fluoróforos.

Em relação aos espectros de FM-3D dos eluatos XAD-4, estes exibem o mesmo tipo de fluoróforos anteriormente identificados nos espectros dos efluentes XAD-8, o que demonstra a eficácia da utilização da resina XAD-4 na concentração dos compostos presentes nos efluentes XAD-8.

No que se refere ao espectro de FM-3D do efluente XAD-4 da amostra de Moitinhos, destaca-se a baixa intensidade de fluorescência deste em relação ao espectro do extracto aquoso, o que está de acordo com o facto deste conter apenas 9% da matéria orgânica presente no extracto aquoso. É ainda de salientar que o efluente XAD-4 desta amostra continua a exibir os fluoróforos α e α' , com preferência para o fluoróforo α' , mas estes surgem com muito menor intensidade. Em contrapartida, no espectro de FM-3D do efluente XAD-4 da amostra de Fundo de Centro Urbano, os fluoróforos α e α' surgem mais bem definidos e com maior intensidade de fluorescência, o que está de acordo com o facto desta fracção representar 16,5% da matéria orgânica do extracto aquoso. Também aqui, o fluoróforo α' absorve preferencialmente em detrimento do fluoróforo α , o que sugere que os compostos mais hidrofílicos, operacionalmente definidos pelo método XAD-8/XAD-4, absorvem preferencialmente a maiores $\lambda_{\text{emissão}}$ e $\lambda_{\text{excitação}}$.

Em suma, os resultados obtidos da aplicação da espectroscopia de FM-3D aos eluatos XAD-8 e XAD-4 e efluentes XAD-8 e XAD-4, mostram que o método de extracção aplicado permite a remoção eficaz da matéria orgânica presente nos extractos aquosos dos aerossóis sem potenciais modificações das propriedades fluorescentes da matéria orgânica original.

5.9. Conclusões

A aplicação das técnicas de Análise Elementar e de Termogravimetria à MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos (zona rural) durante os diferentes períodos sazonais e aos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, permite concluir que:

- a MOSA dos aerossóis exibe um carácter degradativo distinto do dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, com as primeiras a apresentarem uma componente orgânica termicamente mais lábil (180-250°C), enquanto que as amostras de referência são mais termo-resistentes (> 300°C);
- as amostras de MOSA dos aerossóis recolhidos em diferentes períodos sazonais exibem comportamentos térmicos distintos, constituindo um reflexo das características estruturais da própria matéria orgânica;
- de um modo geral, a matéria orgânica dos aerossóis apresenta maiores conteúdos de C, H e N do que os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência. Contudo, as amostras de referência apresentam um conteúdo em O superior ao da MOSA dos aerossóis;

A interpretação dos espectros de FTIR e de RMN de ^{13}C de estado sólido das amostras de MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos (zona rural) e em Aveiro (zona suburbana costeira), nesta última apenas o espectro de FTIR, e a sua comparação com os espectros de FTIR e de RMN de ^{13}C dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência, permite formular as seguintes conclusões acerca da estrutura da MOSA dos aerossóis:

- a MOSA dos aerossóis atmosféricos apresenta características típicas de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de ambientes aquáticos, o que é traduzido pela presença de bandas e de zonas de ressonância em comum nos espectros de FTIR e de RMN de ^{13}C , respectivamente;
- embora apresentando características comuns, a MOSA dos aerossóis apresentam maior conteúdo em estruturas alifáticas e menor grau de oxidação do que os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de referência. Contudo,

o conteúdo em estruturas do tipo polissacarídeo é comparável à das substâncias húmicas de referência;

- a MOSA dos aerossóis de ambiente rural colhidos entre os períodos do Outono e do Inverno exibem maior conteúdo em estruturas aromáticas e insaturadas e menor conteúdo em estruturas alifáticas do que as amostras recolhidas nos períodos sazonais de temperaturas mais elevadas;
- a presença de sinais típicos de estruturas derivadas de lenhinas (unidades guaiacilo e siringilo) nos espectros de RMN de ^{13}C e de FTIR da MOSA das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, coloca em evidência a importância dos processos de combustão da biomassa, durante os períodos de baixas temperaturas, nas propriedades da componente orgânica das partículas atmosféricas. Aparentemente, a amostra de MOSA dos aerossóis recolhidos no período de Inverno apresenta maior conteúdo neste tipo de estruturas do que as amostras de Outono e de Outono/Inverno.

A caracterização espectroscópica pelas técnicas de UV-Vis e de FM-3D dos diversos extractos aquosos das amostras de aerossóis recolhidas na zona suburbana costeira (Aveiro), zona rural (Moitinhos) e zonas urbana e de fundo de centro urbano (Porto), sugerem:

- um maior grau de conjugação das ligações π nas amostras recolhidas entre os períodos de Outono e de Inverno em Moitinhos, o qual é evidenciado pelo deslocamento da absorvância para maiores comprimentos de onda, e que se traduz pelo decréscimo dos valores da razão E_{250}/E_{365} e aumento dos valores da absorptividade específica a 280 nm;
- o aumento dos valores da absorptividade específica a 280 nm varia na razão directa do aumento do carácter aromático (determinado por espectroscopia de RMN de ^{13}C) da matéria orgânica. Contudo, esta relação não é universal e deverá ser validada para um maior número de amostras de diferentes ambientes atmosféricos;
- de um modo geral, distinguem-se quatro tipos de fluoróforos nos extractos aquosos dos aerossóis, cujas características são semelhantes à dos

fluoróforos presentes na matéria orgânica dissolvida de ambientes aquáticos;

- a MOSA dos aerossóis recolhidos entre os períodos do Outono e Inverno em Moitinhos apresentam maior intensidade de fluorescência e são mais fluorescentes a menores comprimentos de onda (comprovado por FMS com $\Delta\lambda=20$ nm e $\Delta\lambda=60$ nm) do que a MOSA dos aerossóis recolhidos nos períodos de Verão e Primavera/Verão, o que está de acordo com o maior carácter alifático das últimas (comprovado por espectroscopia de RMN de ^{13}C);
- os extractos aquosos das amostras recolhidas nas zonas urbana e de fundo de centro urbano são de um modo geral mais fluorescentes a menores comprimentos de onda do que os extractos aquosos das amostras recolhidas em Moitinhos e em Aveiro.

Todo o trabalho de caracterização desenvolvido neste capítulo permitiu avaliar pormenorizadamente quer a composição química da MOSA de aerossóis atmosféricos, quer o grau de similitude deste tipo de matéria orgânica com as substâncias húmicas naturais. Ficaram também demonstrados os efeitos das condições meteorológicas e das características do local de amostragem na composição da MOSA dos aerossóis.

**Identificação de unidades estruturais da
MOSA de aerossóis atmosféricos com
aplicação da Espectroscopia de RMN
Bidimensional**

Capítulo 6

6.1. Introdução

À semelhança do que sucede com as substâncias húmicas naturais, a espectroscopia de RMN de ^{13}C de estado sólido revelou-se uma técnica eficaz para a avaliação qualitativa e quantitativa das características estruturais globais da MOSA dos aerossóis atmosféricos. Contudo, esta técnica espectroscópica torna-se infrutífera quando o objectivo é obter informações mais detalhadas acerca das complexas unidades estruturais que compõem este tipo de matéria orgânica. Esta limitação, decorrendo sobretudo da sobreposição das zonas de ressonância características das diversas unidades estruturais, pode ser ultrapassada utilizando técnicas que minimizem a sobreposição das bandas através da representação das zonas de desvios químicos segundo dois ou três eixos.

Neste sentido, as técnicas espectroscópicas bi- e tridimensionais em RMN de amostras em solução emergiram recentemente como ferramentas ideais para responder a este desafio, tendo sido demonstradas as vantagens da sua aplicação no estudo de substâncias húmicas de diversas origens (Haiber *et al.*, 1999; Fan *et al.*, 2000; Haiber *et al.*, 2001a, 2001b; Simpson 2001; Simpson *et al.*, 2001, 2002, 2003; Hertkorn *et al.*, 2002; Cook *et al.*, 2003; Kaiser *et al.*, 2003; Mao *et al.*, 2003).

Das diversas técnicas espectroscópicas bidimensionais em RMN de amostras em solução disponíveis, as que são commumente aplicadas no estudo das substâncias húmicas incluem, a Correlação Espectroscópica Homonuclear ^1H - ^1H (sigla inglesa, COSY), a Correlação Espectroscópica Homonuclear ^1H - ^1H a longa distância (sigla inglesa, TOCSY), a Correlação Espectroscópica Heteronuclear ^1H - ^{13}C (sigla inglesa, HSQC) e a Correlação Espectroscópica Heteronuclear ^1H - ^{13}C a longa distância (sigla inglesa, HMBC).

Enquanto a técnica de COSY permite identificar o acoplamento entre protões vicinais, a técnica de TOCSY identifica não só o acoplamento entre protões vicinais mas também o acoplamento entre protões que estejam distanciados até quatro e/ou cinco ligações (Hess *et al.*, 1997; Simpson, 2001). Na Figura 6.1 encontram-se

exemplificados os tipos de acoplamentos identificados por COSY e TOCSY num hipotético fragmento aromático.

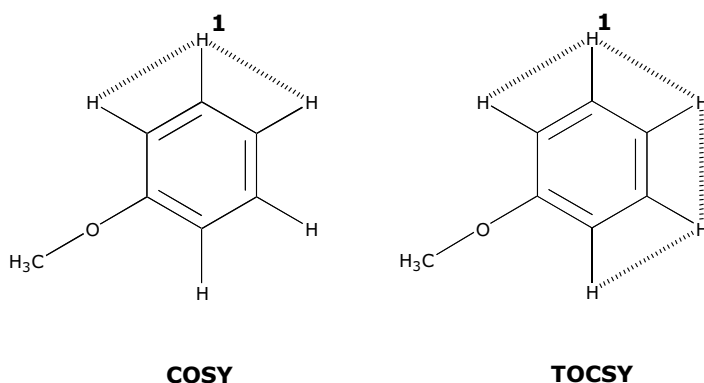


Figura 6.1 Acoplamento (linhas a tracejado) entre o protão 1 e os restantes protões do sistema aromático que são identificados pela técnica de COSY e TOCSY (reproduzido de Simpson (2001)).

O resultado final do acoplamento entre protões pelas técnicas de COSY e TOCSY traduz-se num espectro em que os desvios químicos dos protões são representados em eixos perpendiculares e em que os protões que experimentam acoplamento entre si são apresentados sob a forma de curvas de nível. A identificação dos desvios químicos dos protões que estão a coplar entre si é efectuada traçando linhas perpendiculares aos eixos vertical e horizontal. Na caracterização da estrutura da Figura 6.1, as curvas de nível indicam a uma dimensão (eixo horizontal) o desvio químico do protão 1, enquanto que na segunda dimensão (eixo vertical) são identificados os desvios químicos dos protões com os quais o protão 1 está a coplar (Simpson *et al.*, 2001). A diferença entre um espectro COSY e TOCSY é que o segundo apresenta muito mais informação, o que é uma vantagem se o objecto de estudo for apenas um composto, mas torna-se uma desvantagem na análise de misturas complexas, como é o caso das substâncias húmicas.

No que se refere à técnica de HSQC, esta permite identificar os átomos de carbono directamente ligados a átomos de hidrogénio através da representação dos desvios químicos dos protões e dos átomos de carbono nos eixos horizontal e vertical, respectivamente. Na prática, os espectros de HSQC apresentam-se também sob a

forma curvas de nível que correlacionam os desvios químicos dos átomos de carbono e de hidrogénio directamente ligados uns aos outros (Simpson *et al.*, 2001).

Por seu lado, a técnica de HMBC permite identificar o ambiente químico dos átomos de carbono localizados a duas (exemplo: $\underline{\text{H}}\text{-C}\text{-}\underline{\text{C}}$) e três ligações (exemplos: $\underline{\text{H}}\text{-C-C-}\underline{\text{C}}$) em relação ao átomo de hidrogénio de interesse (Simpson *et al.*, 2001). Num espectro de HMBC os desvios químicos dos prótons são representados no eixo horizontal, enquanto que no eixo vertical são representados os desvios químicos dos átomos de carbono localizados a duas e/ou três ligações de distância. A identificação dos átomos de carbono é efectuada da mesma forma que nas técnicas anteriores.

Esta técnica de HMBC funciona como técnica complementar às técnicas de HSQC e de COSY e/ou TOCSY na caracterização de fragmentos das substâncias húmicas, permitindo obter uma visão global dos diferentes ambientes químicos experimentados pelos átomos de carbono e de hidrogénio que compõem as suas diversas unidades estruturais.

Existe ainda um método associado à técnica espectroscópica a uma dimensão de RMN de ^{13}C , denominado por *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (sigla inglesa, DEPT) que permite identificar o número de átomos de hidrogénio ligados a um átomo de carbono. Nestes espectros os grupos CH_3 e CH originam sinais positivos, os grupos CH_2 dão origem a sinais negativos e os átomos de carbono quaternários (que podem englobar estruturas do tipo $>\text{C}=\text{O}$) não originam qualquer sinal (Simpson *et al.*, 2001). De um modo geral, a informação retirada deste tipo de espectros confirma alguns dos assinalamentos efectuados nas técnicas de HSQC e HMBC.

Um factor importante a ter em consideração em qualquer experiência de RMN bidimensional de amostras em solução é a natureza do solvente utilizado para dissolver a amostra. Nos estudos de caracterização de substâncias húmicas, os solventes utilizados incluem a água deuterada (D_2O), água deuterada/hidróxido de sódio deuterado ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) (Haiber *et al.*, 2001; Hertkorn *et al.*, 2002; Simpson *et al.*, 2001). Contudo, quando o solvente utilizado é a D_2O e/ou $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$, existe uma forte probabilidade de permuta dos prótons (exemplo: de grupos $-\text{OH}$) presentes nas substâncias húmicas com os átomos de deutério do solvente. Neste caso, a água que se forma através desta permuta actua como um contaminante, gerando sinais nos espectros que se sobrepõem aos sinais da amostra com a consequente perda de informação. Num estudo recente, Simpson (2001) defende a utilização do DMSO-d_6 como o solvente mais adequado

para a dissolução de substâncias húmicas. Segundo o autor, este solvente dissolve eficazmente as substâncias húmicas sem necessidade de se recorrer a ajustamento dos valores de pH. Garantido que as substâncias húmicas se encontram convenientemente secas, é possível dissolver as amostras em DMSO-d₆ reduzindo ao mínimo a contaminação com água e o seu consequente sinal nos espectros.

A quantidade de amostra a utilizar na realização deste tipo de experiências é um outro factor importante a ter em consideração. Se as soluções forem muito concentradas, a resolução dos espectros sofre um decréscimo em virtude do elevado grau de viscosidade da solução. Simpson (2001) recomenda a utilização de uma concentração de 100 mg mL⁻¹. Contudo, há registos em que são utilizados valores de concentração muito inferiores (25-30 mg mL⁻¹) ao valor anteriormente recomendado sem prejuízo na obtenção de importante informação espectroscópica (Haiber *et al.*, 1999; Hertkorn *et al.*, 2002; Kaiser *et al.*, 2003).

Tirando partido das vantagens anteriormente citadas da utilização das técnicas espectroscópicas mono- e bidimensionais, nomeadamente do COSY, do HSQC, do HMBC e do DEPT ¹³C, na caracterização de fragmentos estruturais de misturas complexas, neste sexto capítulo da dissertação irão ser apresentados os resultados obtidos na aplicação destas mesmas técnicas analíticas na identificação de unidades estruturais da MOSA de aerossóis atmosféricos.

Dada a limitação nas quantidades de cada uma das amostras de MOSA disponíveis após todo o procedimento de caracterização efectuado no Capítulo 5, optou-se por efectuar a análise espectroscópica da amostra de MOSA dos aerossóis recolhidos no período de Inverno em Moitinhos.

A preparação da solução da amostra de MOSA para análise envolveu a dissolução de cerca de 20 mg de amostra em cerca de 1 mL de metanol deuterado (CD₃OD). Decidiu-se pela utilização do solvente CD₃OD tendo por base o conhecimento de que este tipo de matéria orgânica se dissolve eficazmente em metanol.

As experiências foram conduzidas num espectrómetro de RMN Bruker Avance-500 operando a 500,13 MHz para ¹H e 125,77 MHz para ¹³C. Os desvios químicos (δ), expressos em partes por milhão (ppm), estão definidos relativamente ao sinal externo do tetrametilsilano (TMS).

6.2. Avaliação dos resultados obtidos nas espectroscopias de RMN mono- e bidimensionais da MOSA de aerossóis atmosféricos

A interpretação e os assinalamentos das diversas zonas de desvios químicos foram efectuadas de acordo com as atribuições apresentadas na literatura quer para as substâncias húmicas, quer para compostos orgânicos padrão (Hess *et al.*, 1997; Haiber *et al.*, 1999; Fan *et al.*, 2000; Haiber *et al.*, 2001a, 2001b; Simpson 2001; Simpson *et al.*, 2001, 2002, 2003; Hertkorn *et al.*, 2002; Cook *et al.*, 2003; Kaiser *et al.*, 2003; Mao *et al.*, 2003).

A Figura 6.2 apresenta o espectro de RMN de ^1H da amostra de MOSA seleccionada para a realização deste estudo. Numa primeira análise, é possível observar a existência de picos intensos e bem definidos sobrepostos a bandas mais largas.

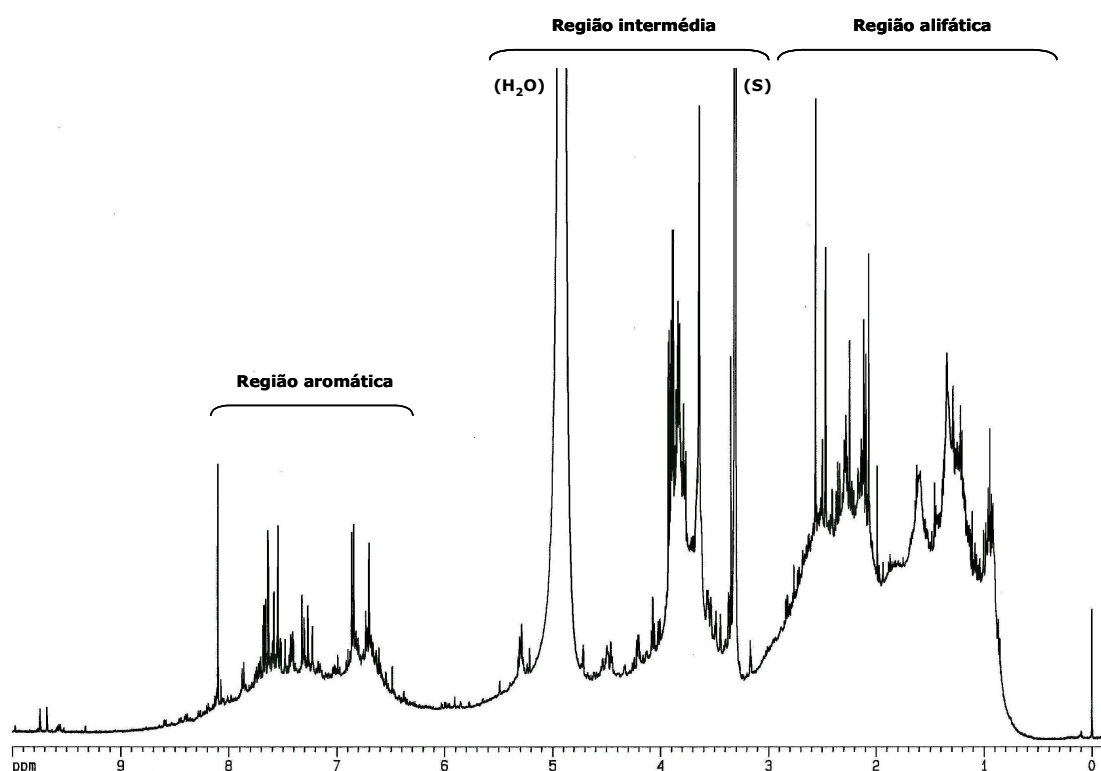


Figura 6.2 Espectro de RMN de ^1H da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.

Apesar da complexidade dos sinais exibidos, no espectro de RMN de ^1H é possível distinguir três regiões de desvios químicos (assinaladas na Figura 6.2), as quais vão ser posteriormente analisadas em conjunto com os espectros bidimensionais. A saber: região alifática ($\delta_{\text{H}}=0\text{-}3$ ppm), região intermédia ($\delta_{\text{H}}=3\text{-}5$ ppm) e região aromática ($\delta_{\text{H}}=6\text{-}8$ ppm). Na Figura 6.2. encontram-se também assinalados os sinais do solvente ($\delta_{\text{H}}=3,30$ ppm) e da água ($\delta_{\text{H}}=4,91$ ppm).

Na Figura 6.3 encontram-se representados os espectros de RMN de ^{13}C e o DEPT ^{13}C da amostra de MOSA.

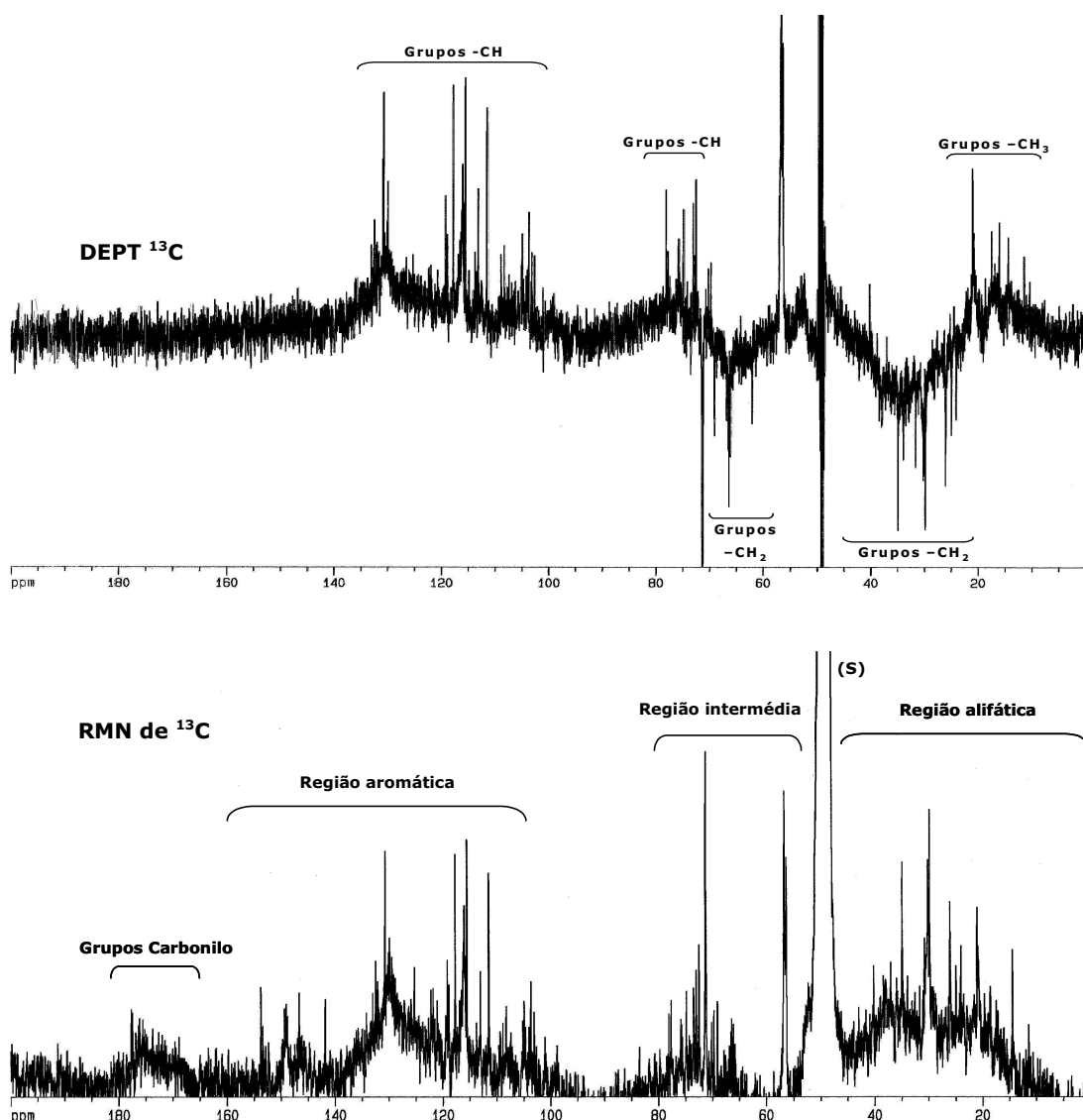


Figura 6.3 Espectros de RMN de ^{13}C (inferior) e de espectro DEPT ^{13}C (superior) da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.

No espectro de RMN de ^{13}C é também possível distinguir alguns picos intensos sobrepostos a bandas largas e mal resolvidas. À semelhança do espectro de RMN de ^1H , é notória a elevada complexidade de sinais presentes no espectro de RMN de ^{13}C , a qual constitui um reflexo da própria mistura de compostos que constitui a amostra.

No espectro de RMN de ^{13}C foram também definidas três regiões de desvios químicos: região alifática ($\delta_{\text{C}}=0\text{-}45$ ppm), região intermédia ($\delta_{\text{C}}=50\text{-}80$ ppm) e região aromática ($\delta_{\text{C}}=105\text{-}160$ ppm). De acordo com o espectro de RMN de DEPT ^{13}C da Figura 6.3, a região alifática exibe sinais que pertencem quer a grupos CH_3 (sinais positivos, $\delta_{\text{C}}=0\text{-}21$ ppm), quer a grupos CH_2 (sinais negativos, $\delta_{\text{C}}=24\text{-}45$ ppm). Já na região intermédia são observados picos que pertencem também a grupos CH_3 ($\delta_{\text{C}}=56\text{-}57$ ppm) e grupos CH_2 ($\delta_{\text{C}}=60\text{-}70$ ppm), mas também a grupos CH (sinais positivos, $\delta_{\text{C}}=72\text{-}78$ ppm). No que se refere à região aromática, encontram-se picos pertencentes a grupos CH , exclusivamente de anéis aromáticos.

A representação dos desvios químicos dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C num segundo eixo, vai permitir proceder a assinalamentos de tipos de estruturas presentes na amostra de MOSA, cuja identificação seria impraticável a partir dos espectros mono-dimensionais das Figuras 6.2 e 6.3. Assim, nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6 são apresentados, respectivamente, os espectros de RMN bidimensionais de COSY, de HSQC e de HMBC obtidos para a amostra de MOSA dos aerossóis.

O espectro de COSY obtido apresenta um vasto conjunto de sinais simetricamente posicionados de ambos os lados da diagonal central. Numa primeira análise, é possível distinguir duas áreas de maior concentração de sinais, área A ($\delta_{\text{H}}=0,8\text{-}4,6$ ppm) e área B ($\delta_{\text{H}}=5,8\text{-}8,7$ ppm), as quais se encontram assinaladas no espectro global da Figura 6.4. De modo a interpretar correctamente os assinalamentos no espectro de COSY, cada uma das áreas anteriormente referida foi expandida e analisada separadamente.

À semelhança do espectro de COSY, também o espectro de HSQC apresenta um número substancial de sinais, que se apresentam melhor resolvidos nas áreas aromática (área B: $\delta_{\text{H}}=5,0\text{-}8,2$ ppm; $\delta_{\text{C}}=100\text{-}140$ ppm) e intermédia (área C: $\delta_{\text{H}}=3,0\text{-}5,0$ ppm; $\delta_{\text{C}}=45\text{-}80$ ppm) do que na área alifática (área A: $\delta_{\text{H}}=0,8\text{-}3,0$ ppm; $\delta_{\text{C}}=10\text{-}45$ ppm). Cada uma destas áreas, que se encontram assinaladas no espectro da Figura 6.5, foram também expandidas por forma a facilitar a identificação das unidades estruturais.

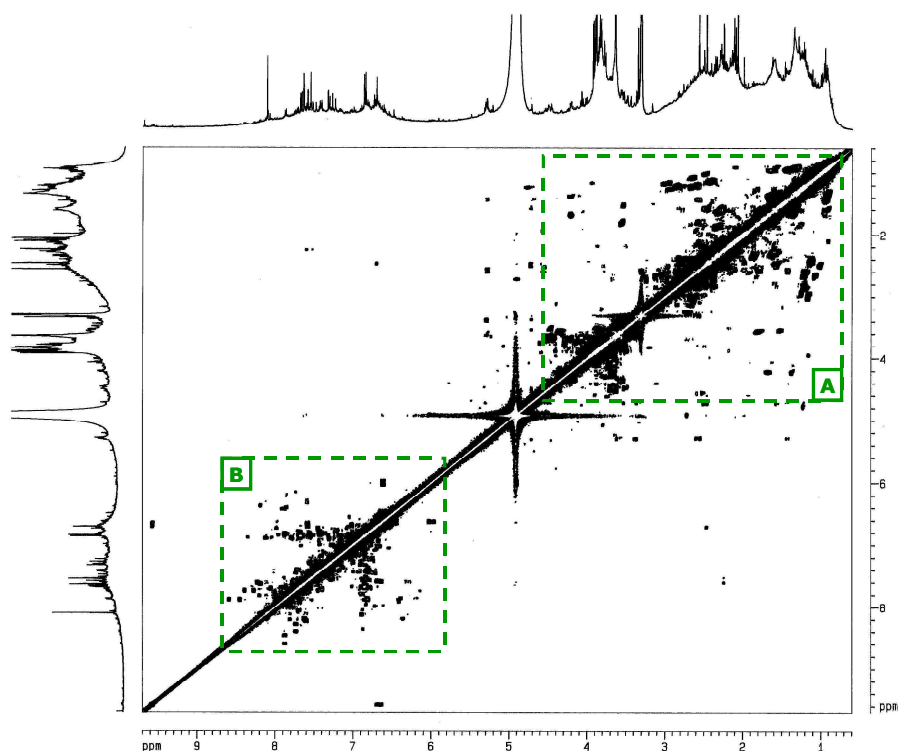


Figura 6.4 Espectro de RMN de COSY da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

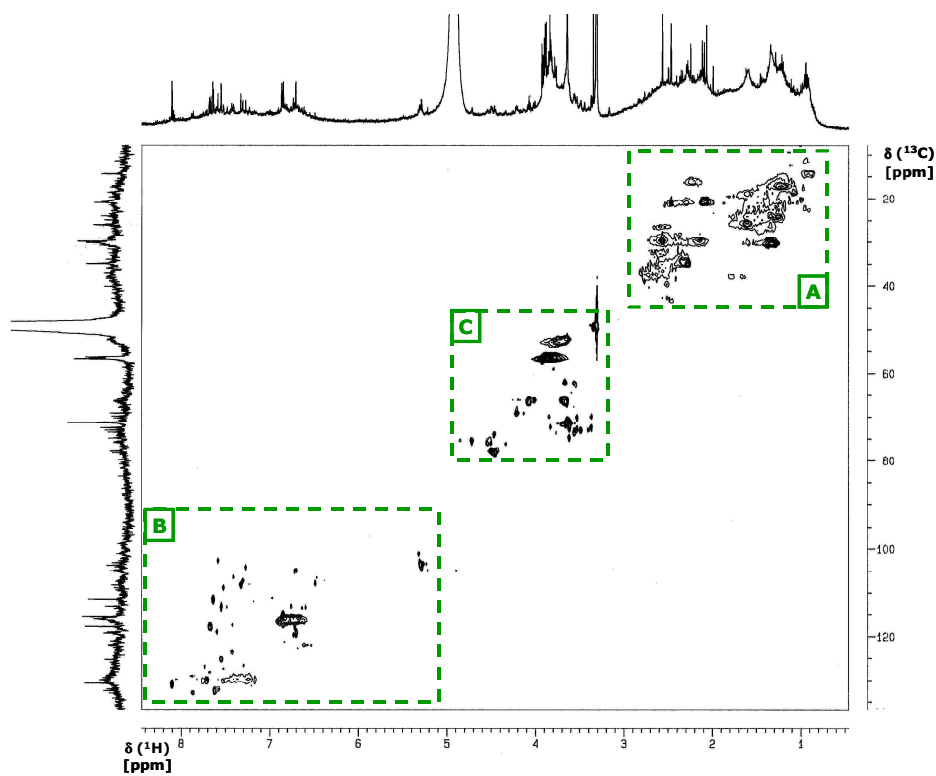


Figura 6.5 Espectro de RMN de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

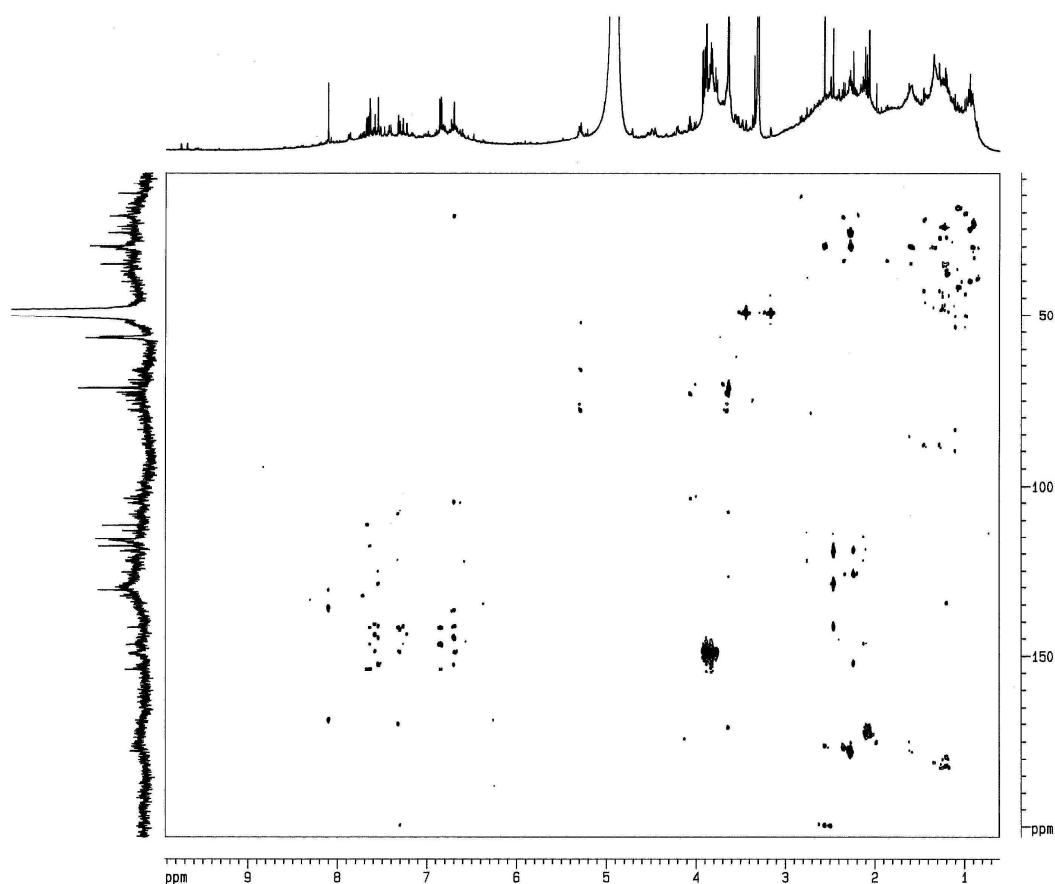


Figura 6.6 Espectro de RMN de HMBC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

Numa primeira análise do espectro de HMBC é possível verificar que os prótons com carácter aromático ($\delta_H=6,0-8,0$ ppm) apenas se encontram correlacionados com átomos de carbono aromáticos ($\delta_C=105-160$ ppm), o que sugere que o conjunto de grupos substituintes dos anéis aromáticos pode não incluir estruturas do tipo cadeias alifáticas. É também possível observar que grupos funcionais do tipo grupos carboxilo ($\delta_C=168-178$ ppm) e grupos carbonilo ($\delta_C=180-200$ ppm) estão preferencialmente associados a estruturas alifáticas.

A Figura 6.7 apresenta as expansões da região alifática (região A) dos espectros de COSY e de HSQC das Figuras 6.4 e 6.5. Devido à complexidade exibida pelos espectros ir-se-á apenas identificar os sinais mais importantes. Em cada uma das expansões alguns dos sinais estão identificados com letras de modo a facilitar a sua identificação ao longo do texto e nas estruturas sugeridas.

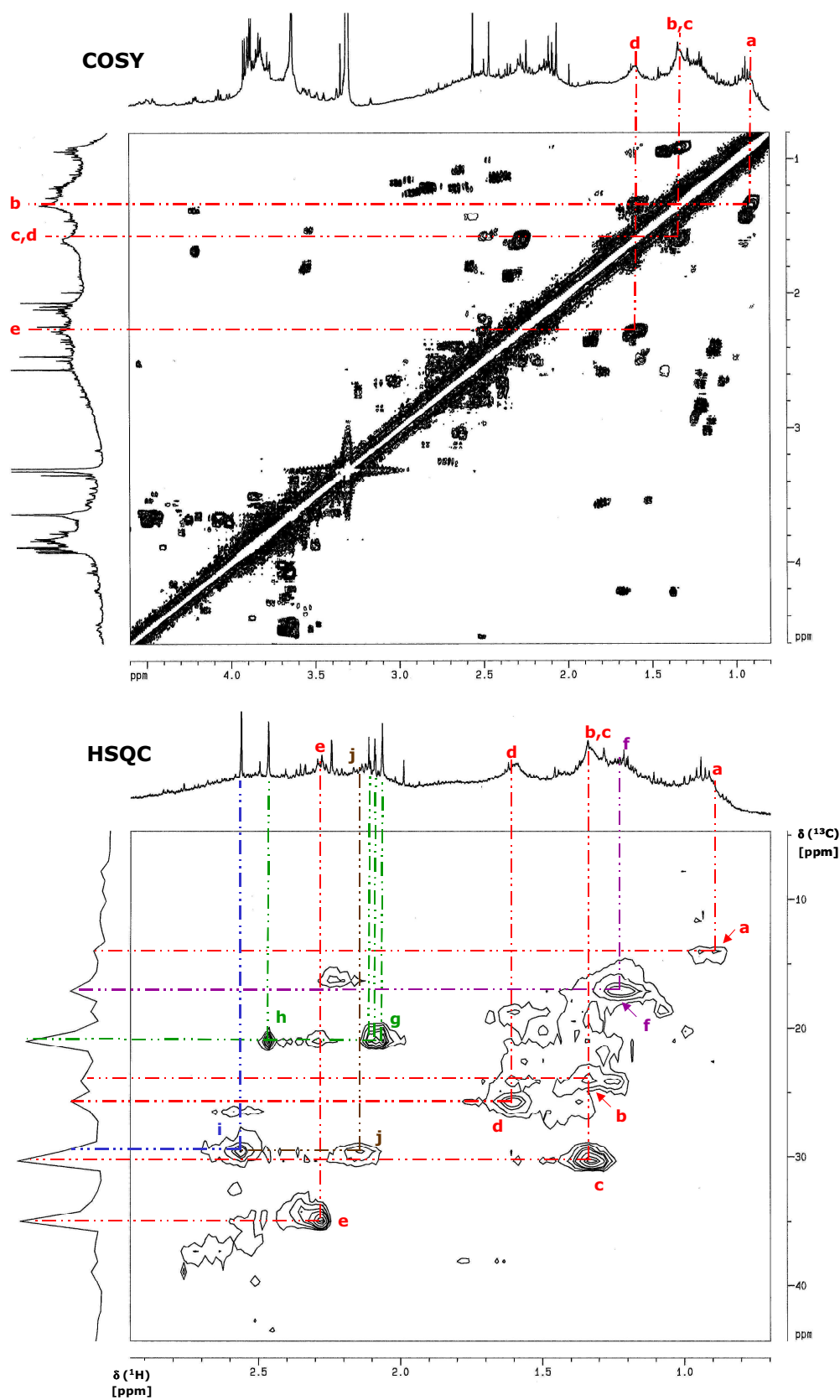


Figura 6.7 Expansões da região alifática (região A) dos espectros de RMN de COSY e de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

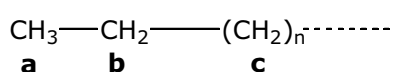
Na zona alifática do espectro de COSY é possível observar a existência de acoplamentos spin-spin entre átomos de hidrogénio com um $\delta_H=0,91$ ppm (assinalado com a letra **a**) e átomos de hidrogénio com um $\delta_H=1,3$ ppm (assinalado com a letra **b**). De acordo com o espectro de RMN de 1H , o sinal dos protões a $\delta_H=0,91$ ppm apresenta-se sob a forma de um tripleto, o que significa que o protão em causa está a acoplar com dois átomos de hidrogénio adjacentes. Contudo, no que se refere ao sinal dos protões a $\delta_H=1,3$ ppm, e devido à elevada sobreposição de bandas, não é possível distinguir a multiplicidade do seu sinal.

No entanto, o espectro de HSQC mostra que os protões localizados ao desvio químico de $\delta_H=0,91$ ppm estão directamente correlacionados com átomos de carbono cujo desvio químico se situa a $\delta_C=14,4$ ppm, também assinalado no espectro de HSQC com a letra **a**. De acordo com a literatura, sinais localizados nesta gama de valores de desvios químicos são consistentes com a presença de grupos CH_3 terminais de cadeia alifáticas. Esta atribuição pode ser confirmada no espectro DEPT ^{13}C da Figura 6.3, o qual exhibe um sinal positivo ao desvio químico de $\delta_C=14,4$ ppm.

No mesmo espectro HSQC, constata-se que os protões com desvio químico de $\delta_H=1,3$ ppm podem estar directamente correlacionados com átomos de carbono com diferentes ambientes químicos. Este facto é traduzido pela presença dos sinais localizados aos desvios químicos de $\delta_C=24$ ppm (assinalado com a letra **b**) e $\delta_C=30,2$ ppm (assinalado com a letra **c**), em que este último apresenta maior intensidade que o primeiro. O espectro DEPT ^{13}C sugere que estes dois sinais correspondam a unidades CH_2 de cadeias alifáticas.

A expansão (Figura 6.8A) do espectro global de HMBC na zona de desvios químicos de $\delta_C=15-95$ ppm, sugere que os protões a $\delta_H=0,91$ ppm apresentam no seu ambiente químico átomos de carbono com desvios químicos a $\delta_C=22,9$ ppm e $\delta_C=29,8$ ppm. Por outro lado, na mesma figura, é possível constatar que no ambiente químico dos protões a $\delta_H=1,3$ ppm existem átomos de carbono cujo desvio químico está localizado a cerca de $\delta_C=29,8$ ppm.

Os diferentes tipos de ressonância representados pelas letras **a**, **b** e **c**, e a comparação com dados publicados na literatura para compostos individuais, sugerem a existência de cadeias alifáticas em que uma das suas partes terminais será do tipo do Fragmento I:



Fragmento I

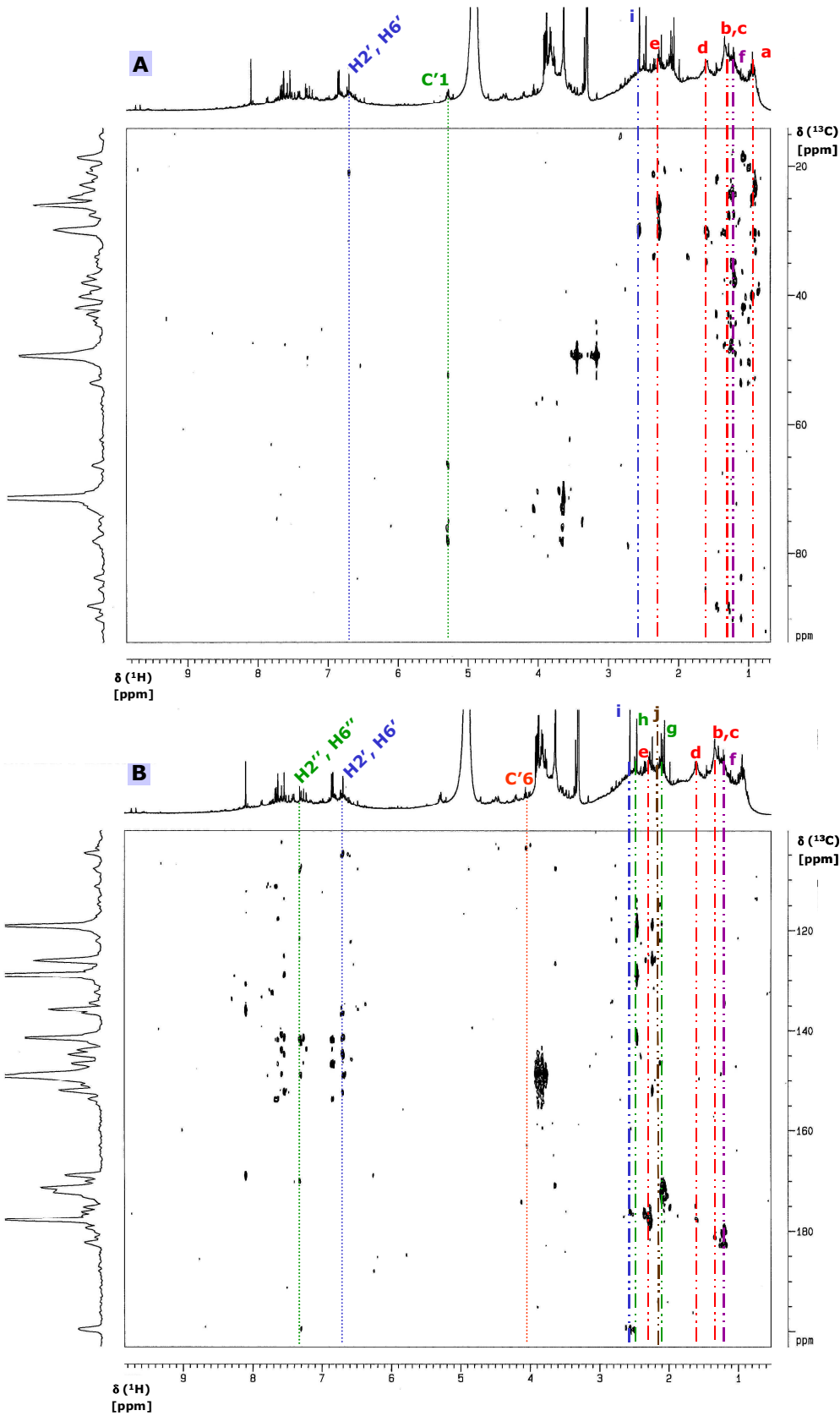


Figura 6.8 Expansão das regiões de desvios químicos de $\delta_c=15-95$ ppm **(A)** e $\delta_c=100-200$ ppm **(B)** do espectro de RMN de HMBC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

O espectro de COSY evidencia também acoplamentos spin-spin entre os prótons a $\delta_H=1,3$ ppm e prótons a $\delta_H=1,6$ ppm (assinalado com a letra **d**). Embora não sendo possível verificar o tipo de desdobramento deste sinal no espectro de RMN de 1H , o espectro de HSQC mostra que estes últimos prótons estão directamente correlacionados com átomos de carbono cujo desvio químico está localizado a maiores valores de frequência, a $\delta_C=25,6$ ppm (também assinalado no espectro de HSQC com a letra **d**). O espectro DEPT ^{13}C sugere que este sinal corresponde a unidades CH_2 de cadeias alifáticas. Já o espectro de HMBC sugere que átomos de carbono com desvios químicos de $\delta_C=30$ ppm (Figura 6.8A) e de $\delta_C=177,7$ ppm (Figura 6.8B) estejam no mesmo ambiente químico do próton a $\delta_H=1,6$ ppm.

Por sua vez, é possível constatar no espectro de COSY que os prótons com um $\delta_H=1,6$ ppm estão em acoplamento com átomos de hidrogénio a $\delta_H=2,3$ ppm (assinalado com a letra **e**), que devido ao efeito desprotector do grupo carboxilo, cuja presença é evidenciada pelo sinal a $\delta_C=177,7$ ppm no espectro de HMBC (Figura 6.8B), estão directamente correlacionados com átomos de carbono localizados a $\delta_C=34,9$ ppm (também assinalado com a letra **e** no espectro de HSQC). O espectro DEPT ^{13}C sugere que este sinal corresponde também a unidades CH_2 . Assim, quer este sinal **e** [$\delta(^1H;^{13}C)=(2,3;34,9)$ ppm], quer o sinal **d** [$\delta(^1H;^{13}C)=(1,6;25,6)$ ppm] anteriormente identificado, são coerentes com os, respectivamente, átomos de carbono α e β em relação a funções carboxilo (COOH).

Deste modo, e com base nas diversas correlações **a**, **b**, **c**, **d** e **e**, observadas na região alifática dos espectros de COSY, HSQC e HMBC, sugere-se a presença de unidades estruturais do tipo **I** (exemplos: ácido palmítico e ácido esteárico) e **II** (exemplos: ácido glutárico, ácido succínico e ácido malónico), indicadas na Figura 6.9, na amostra de MOSA dos aerossóis. A presença deste tipo de estruturas na fracção aquosa dos aerossóis atmosféricos foi também já referida por Sempère e Kawamura (1994), Saxena e Hildemann (1996) e Suzuki *et al.* (2001).

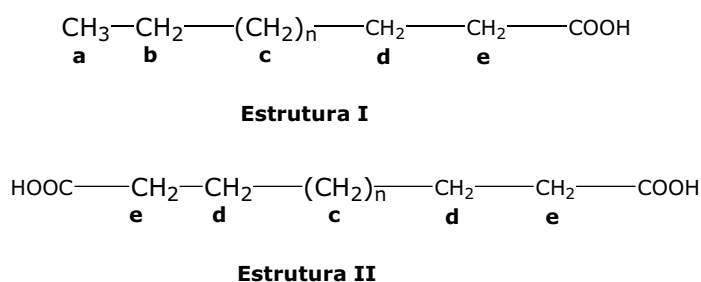


Figura 6.9 Estruturas alifáticas presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

O espectro de HSQC evidencia ainda a existência de uma correlação directa entre átomos de hidrogénio com $\delta_H=1,22$ ppm e átomos de carbono com $\delta_C=17$ ppm (assinalado com a letra **f**), os quais deverão pertencer a grupos CH_3 , de acordo com a informação contida no espectro DEPT ^{13}C . O espectro de HMBC (Figuras 6.8A e 6.8B) sugere ainda que existe correlação entre os átomos de hidrogénio a $\delta_H=1,22$ ppm e átomos de carbono com ressonância na zona de $\delta_C=35-40$ ppm, $\delta_C=135$ ppm e grupos carbonilo ($\delta_C=180$ ppm). Contudo, devido à elevada complexidade de sinais na gama de desvios químicos $\delta(^1\text{H};^1\text{H})=(1,0-1,3;2,4-3,0)$ ppm, o espectro de COSY não é esclarecedor quanto ao tipo de acoplamento spin-spin existente.

Embora não seja possível afirmar qual o tipo de interacção existente, sugere-se que o grupo CH_3 (correspondente ao sinal **f**) seja um grupo substituinte em estruturas semelhantes à estrutura III da Figura 6.10. Neste tipo de estrutura, o grupo R terá de promover um efeito de desprotecção por forma a que o desvio químico de protão α esteja deslocado para maiores valores de frequência ($\delta_H=2,4-3,0$). Uma possibilidade para a natureza deste grupo poderá ser uma dupla ligação (exemplo: $-\text{HC}=\text{CH}-$), o que parece ser corroborado pela presença do sinal a $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(1,22;135)$ ppm no espectro de HMBC.

No espectro de HSQC pode-se também observar uma correlação directa entre átomos de hidrogénio com desvios químicos na gama de $\delta_H=2,0-2,1$ ppm e átomos de carbono com $\delta_C=21$ ppm (assinalado com a letra **g**). De acordo com o espectro DEPT ^{13}C , os átomos de carbono com este valor de desvio químico deverão também pertencer a grupos CH_3 . Contudo, neste caso, o espectro de HMBC indica que no ambiente químico dos protões do grupo CH_3 existem átomos de carbono com $\delta_C=171,4$ ppm, que de acordo com a literatura poderá pertencer a grupos $-\text{COOR}''$. Assim, sugere-se como estrutura responsável pelo sinal **g** uma estrutura semelhante à estrutura IV da Figura 6.10.

Aparentemente, na gama de desvios químicos indicada para os átomos de hidrogénio, existem três sinais de protões na forma de singuleto a $\delta_H=2,06$ ppm, $\delta_H=2,09$ ppm e $\delta_H=2,11$ ppm, todos directamente correlacionados com os átomos de carbono a $\delta_C=21$ ppm, o que sugere a presença de grupos acetato em diferentes ambientes químicos. É ainda de salientar na estrutura IV, que o grupo R'' não pode ser correlacionado com os protões do grupo CH_3 , devido ao facto se encontrar a mais de três ligações de distância.

No que se refere ao sinal **h** presente no espectro de HSQC, este sinal indica a existência de uma correlação directa entre átomos de hidrogénio a $\delta_H=2,46$ ppm, cujo

sinal no espectro de RMN de ^1H se apresenta na forma de singuleto, e átomos de carbono com $\delta_{\text{C}}=21$ ppm. O espectro de HMBC mostra que no ambiente químico destes prótons surgem átomos de carbono localizados a $\delta_{\text{C}}=119,1$ ppm, $\delta_{\text{C}}=128,8$ ppm e $\delta_{\text{C}}=141,4$ ppm, isto é, átomos de carbono com carácter aromático. Atendendo a que o sinal a $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(2,46;21)$ ppm pertence a grupos CH_3 (constatado pelo espectro DEPT ^{13}C), sugere-se a presença de estruturas aromáticas substituídas por grupos metilo.

O espectro de HSQC exibe também um sinal a $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(2,56;29,8)$ ppm (identificado pela letra **i**), o qual deverá pertencer a unidades metileno (constatado pelo espectro DEPT ^{13}C) ligadas a átomos de carbono quaternários, dado que o sinal do próton a $\delta_{\text{H}}=2,56$ ppm apresenta-se como um singuleto. Já o espectro de HMBC, mostra que os prótons a $\delta_{\text{H}}=2,56$ ppm apresentam no seu ambiente químico átomos de carbono com desvios químicos $\delta_{\text{C}}=29,8$ ppm, $\delta_{\text{C}}=176,1$ ppm e $\delta_{\text{C}}=199,5$ ppm. Assim, sugere-se que o sinal identificado pela letra **i** no espectro de HSQC pertença a estruturas do género da estrutura V da Figura 6.10. Sugere-se ainda que o grupo R''' , nesta estrutura, deverá pertencer a uma cadeia alquílica.

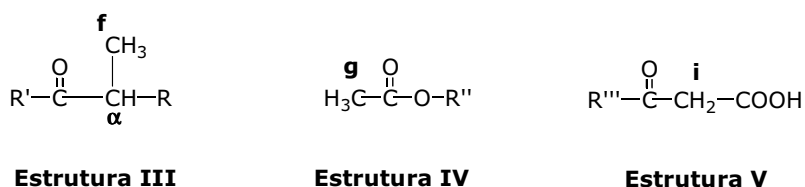


Figura 6.10 Fragmentos estruturais presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

Em relação ao sinal **j**, aos desvios químicos de $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(2,12;29,8)$ ppm no espectro de HSQC, apenas se pode referir que este pertence a grupos metileno (constatado pelo espectro DEPT ^{13}C). Por se encontrarem no mesmo ambiente químico de grupos carboxilo (indicado pelo espectro de HMBC), os prótons do grupo metileno estão sujeitos ao efeito de desprotecção do grupo $-\text{COOH}$, com a consequente deslocação dos desvios químicos dos prótons para campos mais baixos.

Na Figura 6.11 encontra-se representada uma expansão da região intermédia (área C: $\delta_H=3,0-5,0$ ppm; $\delta_C=45-80$ ppm) do espectro global de HSQC da Figura 6.5. É possível verificar a existência de um sinal bastante intenso localizado aos desvios químicos de $\delta(^1H;^{13}C)=(3,78-3,92;56,7)$ ppm, o qual é característico de grupos metoxilo [CH_3O-Ar (Ar – grupo arilo)] de estruturas derivadas de lenhinas (Capanema *et al.*, 2004). A presença deste tipo de estruturas na amostra de MOSA dos aerossóis é confirmada pelo espectro de HMBC da Figura 6.8B, no qual se pode verificar que no ambiente químico dos prótons do grupo metoxilo ($\delta_H=3,78-3,92$ ppm) existe um sinal bastante intenso correspondente a átomos de carbono aromáticos com desvios químicos de $\delta_C=149$ ppm. É de salientar que a presença deste tipo de estruturas nesta amostra está de acordo com os resultados obtidos pelas espectroscopias de FTIR e de RMN de ^{13}C de estado sólido no Capítulo 5.

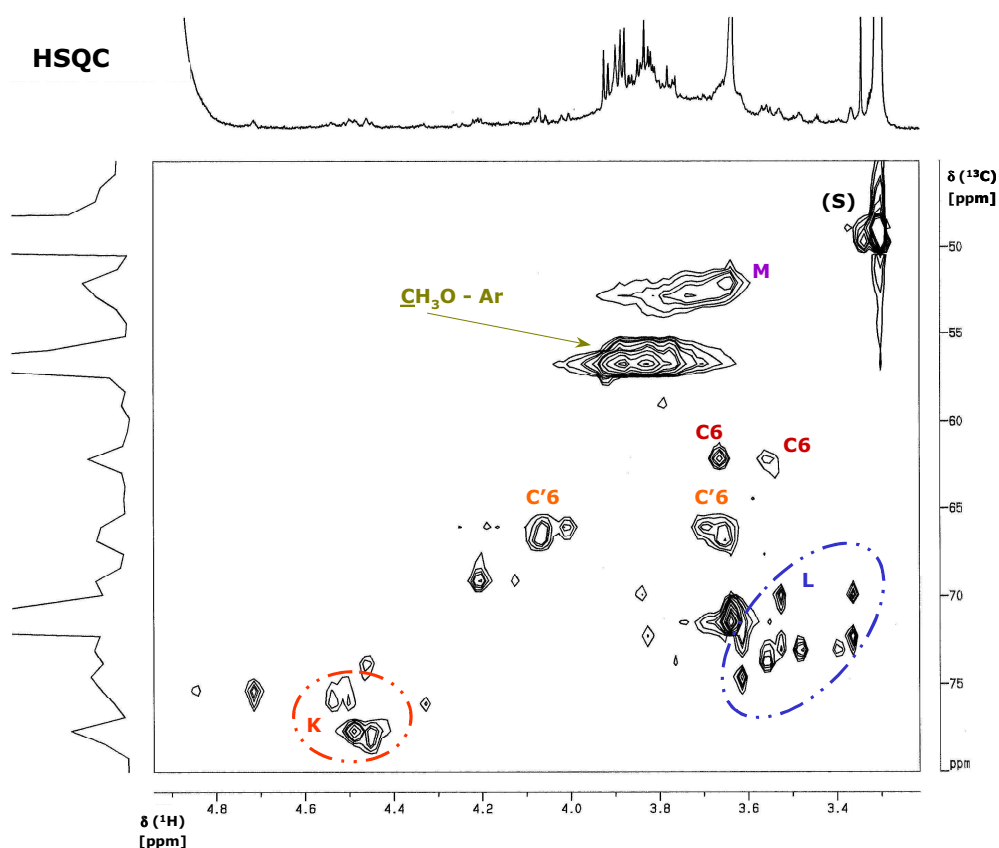


Figura 6.11 Expansão da região intermédia (região C) do espectro de RMN de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. (S) = sinal do solvente.

Para além do sinal atribuído aos grupos metoxilo, foram também identificadas nesta região intermédia do espectro, ressonâncias típicas de estruturas do tipo monossacarídeo e polissacarídeo (Breitmaier e Voelter, 1989; Agrawal, 1992; Shatalov *et al.*, 1999; Evtuguin *et al.*, 2003).

A presença deste tipo de estruturas na amostra de MOSA é confirmada pela presença de sinais típicos de átomos de carbono anoméricos na zona de desvios químicos $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(5,3;100-105)$ ppm (identificado com **C'1**), a qual pode ser observada na Figura 6.13, correspondente à expansão da região B do espectro global de HSQC. De acordo com a literatura, os desvios químicos dos átomos de carbono anoméricos de hexoses (**C1** na estrutura da β -D-glucose, Figura 6.12), dos quais a D-glucose e a D-manose são exemplos típicos, surgem geralmente na gama de $\delta_{\text{C}}=95-100$ ppm. Contudo, quando os átomos de carbono anoméricos estão envolvidos em ligações, os desvios químicos do átomo de carbono e do átomo de hidrogénio surgem a valores de frequência superiores, coincidentes com a zona de desvios químicos $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(5,2-5,4;100-105)$ ppm observada no espectro de HSQC da amostra de MOSA. Dada a aparente ausência de ressonância na zona de desvios químicos de $\delta_{\text{C}}=95-100$ ppm no espectro de HSQC, supõem-se que os átomos de carbono anoméricos das estruturas do tipo monossacarídeo estejam envolvidos em ligações glicosídicas.

No espectro de HSQC da Figura 6.11, observam-se dois sinais a $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,56;62,2)$ ppm e $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,65;62,2)$ ppm, atribuídos a unidades CH_2 (constatado pelo espectro DEPT ^{13}C), os quais são típicos de átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono quirais, como é o caso do grupo CH_2OH das hexoses (identificado como **C6** no espectro e nas estruturas da β -D-glucose e da trealose na Figura 6.12).

Adicionalmente, no mesmo espectro de HSQC da Figura 6.11 é possível constatar a existência de dois grupos de sinais, identificados como **C'6**, a $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,65-3,69;66,5)$ ppm e $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(4,0-4,07;66,5)$ ppm. De acordo com espectro de HMBC da Figura 6.8A, os átomos de carbono com desvios químicos de $\delta_{\text{C}}=66,5$ ppm, correspondentes a unidades CH_2 (constatado pelo espectro DEPT ^{13}C), encontram-se no mesmo ambiente químico dos átomos de hidrogénio ($\delta_{\text{H}}=5,3$ ppm) ligados ao carbono anomérico (**C'1**). Já no espectro de HMBC da Figura 6.8B, verifica-se que no ambiente químico dos átomos de hidrogénio a $\delta_{\text{H}}=4,0-4,07$ ppm encontram-se os átomos de carbono anoméricos a $\delta_{\text{C}}=103,7-104,7$ ppm. A existência deste tipo de correlação entre os átomos de carbono e hidrogénio, e tendo em conta os valores publicados para este tipo de estruturas (Breitmaier e Voelter, 1989), sugere-se que os

sinais **C'6** e **C'1** fazem parte de estruturas do tipo 1,6-anidro- β -D-glucose, também conhecido como levoglucosano, representada na Figura 6.12. É de salientar que a presença dos dois grupos de sinais aos desvios químicos de $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(3,65-3,69;66,5)$ ppm e $\delta(^1\text{H};^{13}\text{C})=(4,0-4,07;66,5)$ ppm pode estar relacionada com a presença de isómeros do levoglucosano, como é o caso do manosano (1,6-anidro- β -D-manose) representado na mesma figura. O tipo de ligação que se forma entre o carbono anomérico e o átomo de carbono **C'6**, é responsável pelo deslocamento para campos baixos, em relação à forma livre **C6** e **C1**, do desvio químico de ambos os átomos de carbono **C'1** e **C'6**.

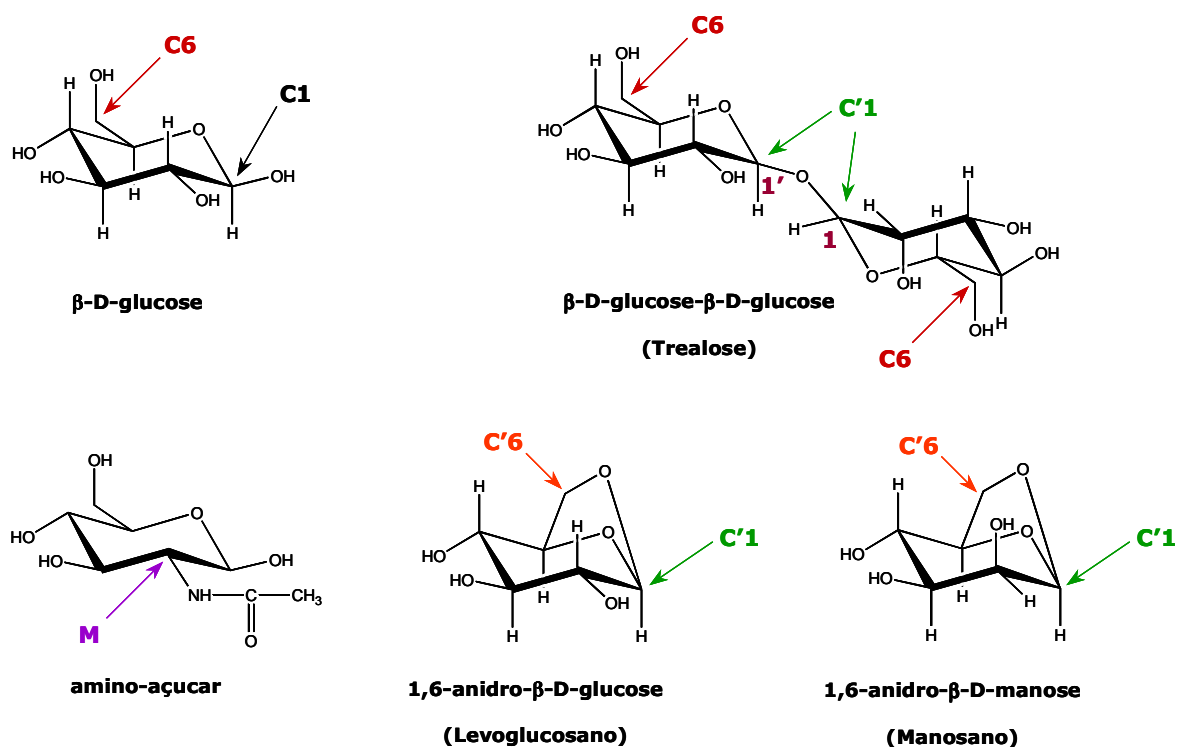


Figura 6.12 Fragmentos estruturais de monossacarídeos e polissacarídeos presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

No que se refere aos sinais dos átomos de carbono e de hidrogénio nas restantes posições **2**, **3**, **4** e **5** do levoglucosano e dos seus isómeros, estes deverão estar localizados nas áreas **K** e **L** assinaladas no espectro de HSQC da Figura 6.11. No caso particular dos sinais da área **K** a $\delta_{\text{C}}=75,9$ ppm e $\delta_{\text{C}}=77,8$ ppm, estes estão

localizados no mesmo ambiente químico dos átomos de hidrogénio ligados ao carbono anomérico (constatado pelo espectro de HMBC, Figura 6.8.A), o que significa que estes sinais poderão corresponder aos átomos de carbono nas posições **2,3** e **5**. Tendo em conta os valores publicados para este tipo de estruturas (Breitmaier e Voelter, 1989), a localização destes sinais é coerente com átomos de carbono na posição **5**. Contudo, devido à complexidade da mistura de compostos da amostra de MOSA, não é possível fazer uma atribuição das zonas de ressonância aos restantes átomos de carbono.

No entanto, os sinais referentes à forma livre do grupo de CH_2OH [$\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,56;62,2)$ ppm e $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,65;62,2)$ ppm] podem também ser indicativos da presença de estruturas do tipo monossacarídeo e/ou dissacarídeo. O facto da região atribuída aos átomos de carbono e de hidrogénio anoméricos estar unicamente localizada a maiores valores de frequência ($\delta_{\text{C}} > 100$ ppm), é indicativo de que os átomos de carbono anoméricos estão preferencialmente envolvidos em ligações glicosídicas, sugerindo a presença de estruturas do tipo dissacarídeo análogas à da trealose, representada na Figura 6.12. No caso da estrutura da Figura 6.12, o átomo de hidrogénio anomérico ($\delta_{\text{H}}=5,2$ ppm) de um dos monómeros teria que apresentar correlação a longa distância com o átomo de carbono anomérico ($\delta_{\text{C}}=103,7\text{-}104,7$ ppm) do outro monómero. Contudo, o espectro de HMBC não esclarece quanto à presença deste tipo de correlação, nem é indicativo da presença de átomos de carbono anoméricos na forma livre ($\delta_{\text{C}}=95\text{-}100$ ppm), podendo-se apenas sugerir a presença de dissacarídeos sem concretizar quanto ao tipo de ligação glicosídica. Igualmente, também não se pode excluir a hipótese da presença de monossacarídeos como a α -D-glucose ou a β -D-glucose na MOSA dos aerossóis atmosféricos. Quanto aos sinais dos restantes átomos de carbono e de hidrogénio das estruturas do tipo monossacarídeo e/ou dissacarídeo, estes deverão estar localizados nas áreas **K** e **L** do espectro de HSQC.

Recorde-se que a amostra de MOSA em estudo é referente aos aerossóis recolhidos no período de Inverno, período durante o qual é comum a queima da madeira para aquecimento das habitações. A presença de estruturas do tipo levoglucosano e manosano, produtos resultantes da decomposição da celulose em processos de combustão e geralmente considerados como indicadores destes processos, confirma não só a importância da queima da madeira na composição da MOSA dos aerossóis, mas também o facto deste tipo de estruturas ser solúvel em água podendo contribuir para a importância da MOSA na massa dos aerossóis.

Compostos como o levoglucosano, a glucose, a manose e a sucrose foram já identificados em extractos aquosos de aerossóis atmosféricos (Carvalho *et al.*, 2003; Simoneit *et al.*, 2004). A ressuspensão de poeiras, em resultado das actividades agrícolas, foi sugerida por Simoneit *et al.* (2004) como fonte principal desta classe de compostos. Segundo os mesmos autores, a concentração deste tipo de compostos segue o perfil de utilização dos solos, com valores superiores durante a época de Verão.

Recorde-se, no entanto, que a espectroscopia de RMN de ^{13}C de estado sólido sugere um maior conteúdo (7%) desta classe de compostos nesta amostra de Inverno, não sendo evidente grandes diferenças entre as amostras recolhidas nos restantes períodos sazonais (2,9-4,1%). Sendo óbvio que a fonte principal desta classe de compostos na amostra de Inverno é a queima da madeira, dúvidas subsistem em relação às características estruturais e à origem destes compostos nos restantes períodos sazonais.

Ainda no que se refere à região intermédia do espectro de HSQC da Figura 6.11, verifica-se a existência de sinais a $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(3,65;52,2)$ ppm (identificado com a letra **M** no espectro). O espectro de HMBC mostra que os átomos de carbono com desvio químico de $\delta_{\text{C}}=52,2$ ppm estão correlacionados a longa distância com átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono anoméricos. De acordo com a literatura (Agrawal, 1992), estruturas do tipo monossacarídeo substituídas com um grupo acetoamida na posição **2**, a qual também se encontra representada na Figura 6.12, apresentam geralmente este tipo de ressonância. A presença de um grupo acetoamida parece ser corroborada pela ressonância do grupo metilo a $\delta(^1\text{H}; ^{13}\text{C})=(2,0-2,1;21)$ ppm (sinal **g**) na região alifática do espectro de HSQC (Figura 6.7). É ainda de salientar que, unidades metilo de grupos éster do tipo $-\text{COOCH}_3$ podem também apresentar ressonância ao desvio químico do sinal **M**.

A Figura 6.13 apresenta as expansões da região aromática (região B) dos espectros de COSY e de HSQC das Figuras 6.4 e 6.5. A interpretação das ressonâncias que surgem nesta região, em conjunto com valores publicados para compostos individuais (Ralph *et al.*, 2004), permitiu sugerir as estruturas da Figura 6.15 como exemplos de compostos aromáticos presentes na amostra de MOSA dos aerossóis.

A presença de anéis aromáticos substituídos nas posições 1, 3 e 4, tal como apresentado na estrutura VI da Figura 6.15 é sugerida pela multiplicidade dos sinais e desvios químicos associados aos átomos de hidrogénio **H2**, **H5** e **H6** do anel aromático.

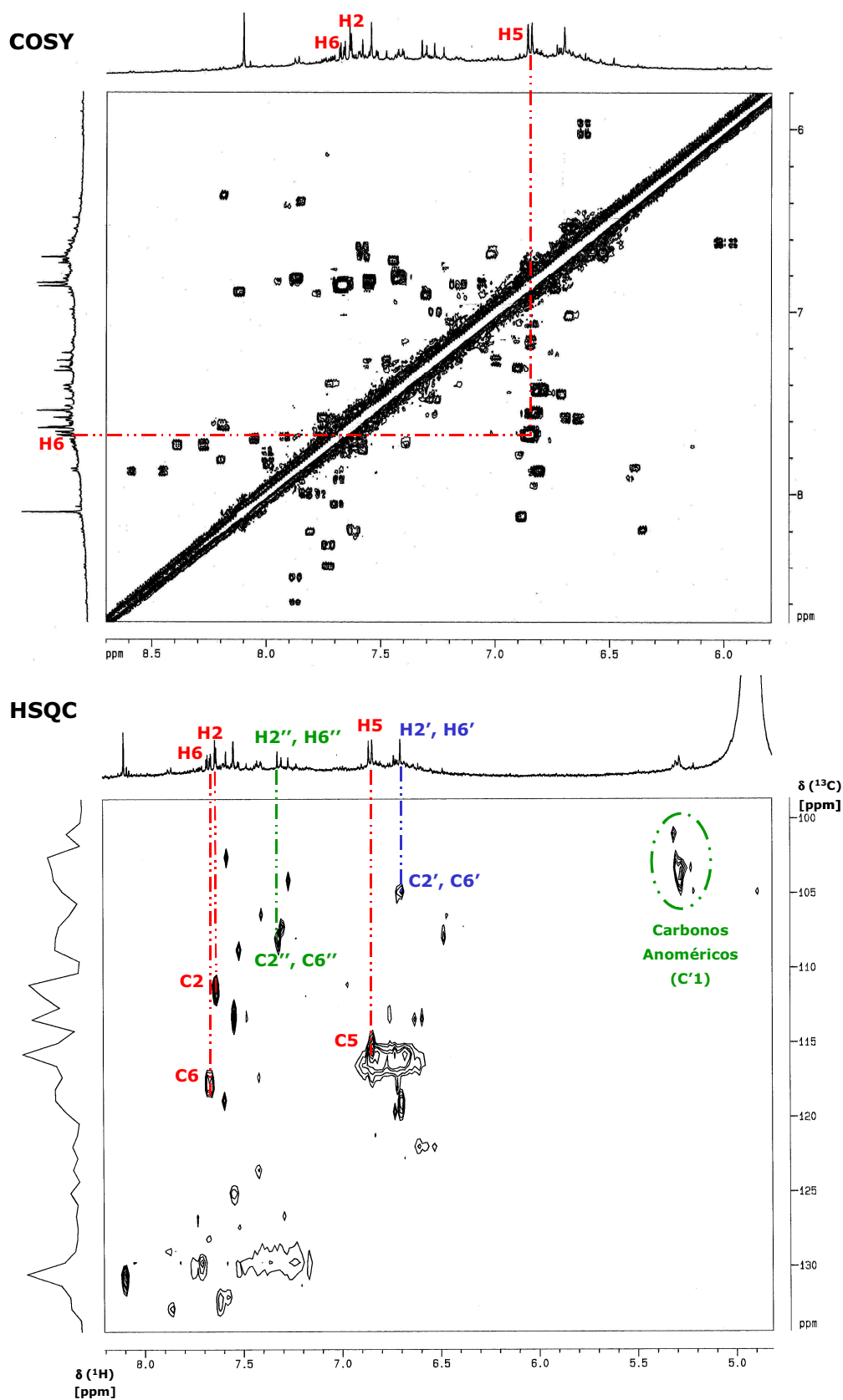


Figura 6.13 Expansões da região aromática (região B) dos espectros de RMN de COSY e de HSQC da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

No espectro de COSY observa-se acoplamento spin-spin entre átomos de hidrogénio a $\delta_H=6,85$ ppm (identificado como **H5**) e $\delta_H=7,68$ ppm (identificado como **H6**). A expansão destas zonas de desvios químicos do espectro de RMN de 1H , representadas na Figura 6.14, permite verificar que o sinal do protão **H5** apresenta-se na forma de duplete com uma constante de acoplamento de $J=8,8$ Hz, o que indica a ocorrência de acoplamento a curta distância entre os protões **H5** e **H6**.

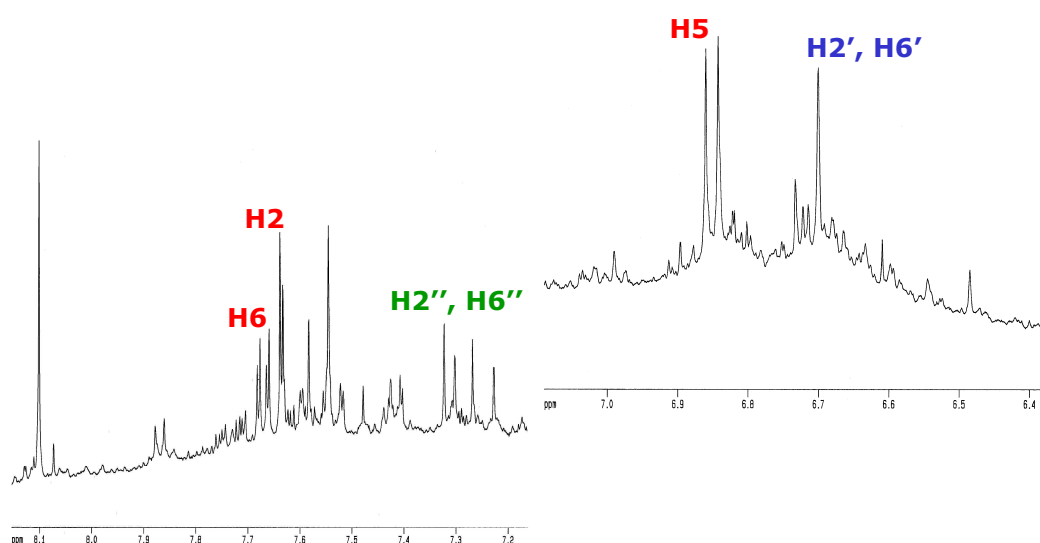


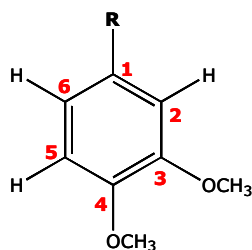
Figura 6.14 Expansões da região aromática do espectro de RMN de 1H da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

Já o sinal a $\delta_H=7,68$ ppm do protão **H6**, apresenta-se na forma de duplo-duplete, indicativo de que este átomo está a acoplar com dois átomos de hidrogénio com ambientes químicos diferentes. De facto, verifica-se que o átomo **H6** apresenta uma constante de acoplamento de $J=8,8$ Hz, indicativo de acoplamento a curta distância com o átomo de hidrogénio **H5**, e uma constante de acoplamento de $J=2,7$ Hz, indicativo de acoplamento a longa distância, neste caso com o átomo de hidrogénio **H2**. O sinal correspondente ao átomo de hidrogénio **H2** surge como um duplete ao desvio químico de $\delta_H=7,63$ ppm e com uma constante de acoplamento de $J=2,7$ Hz.

A identificação dos desvios químicos dos protões **H2**, **H5** e **H6** permitiu proceder ao assinalamento dos átomos de carbono com os quais estes protões estão directamente correlacionados: $\delta_C(\mathbf{C2})=111,3$ ppm, $\delta_C(\mathbf{C5})=115,7$ ppm e $\delta_C(\mathbf{C6})=118,4$

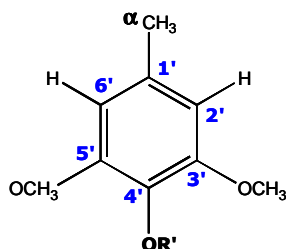
ppm. Os sinais correspondentes a estas interacções encontram-se assinalados no espectro de HSQC da Figura 6.13 e descritos na Figura 6.15.

No que se refere à natureza dos grupos substituintes nas posições 3 e 4, o espectro de HMBC (Figura 6.8B) sugere a presença de grupos metoxilo em ambas as posições, uma vez que os átomos de hidrogénio do anel aromático apresentam no seu ambiente químico sinais típicos de átomos de carbono aromáticos substituídos com o grupo metoxilo. Contudo, o espectro de HMBC não é esclarecedor quanto à natureza do grupo substituinte na posição 1, podendo-se apenas supor acerca da presença de um grupo alquilo como substituinte.



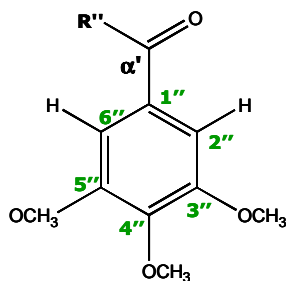
Estrutura VI

H2: $\delta_H = 7,63$ ppm, duplete, $J=2,7$ Hz ; **C2:** $\delta_C = 111,3$ ppm;
H5: $\delta_H = 6,85$ ppm, duplete, $J=8,8$ Hz; **C5:** $\delta_C = 115,7$ ppm;
H6: $\delta_H = 7,68$ ppm, duplo-duplete, $J=8,8; 2,7$ Hz; **C6:** $\delta_C = 118,4$ ppm;
C1: $\delta_C = 141,4$ ppm;
C3: $\delta_C = 146,5$ ppm;
C4: $\delta_C = 153,6$ ppm;
R = grupo alquilo.



Estrutura VII

H2', H6': $\delta_H = 6,70$ ppm, singuleto; **C2', C6':** $\delta_C = 104,7$ ppm;
C3', C5': $\delta_C = 153,6$ ppm;
C1', C4': $\delta_C = 135-137$ ppm;
H α : $\delta_H = 2,46$ ppm, singuleto; **C α :** $\delta_C = 21$ ppm;
R' = H, CH₃



Estrutura VIII

H2'', H6'': $\delta_H = 7,32$ ppm, singuleto; **C2'', C6'':** $\delta_C = 108,4$ ppm;
C3', C5': $\delta_C = 149$ ppm;
C1': assinalamento não efectuado
C4': $\delta_C = 141,4$ ppm;
C α : $\delta_C = 199,5$ ppm, **R''** = grupo alquilo
C α : $\delta_C = 170$ ppm, **R''** = OH.

Figura 6.15 Estruturas aromáticas presentes na amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos.

No entanto existem alguns sinais de prótons, na forma de singuleto, que sugerem a presença de estruturas aromáticas análogas às estruturas VII e VIII da Figura 6.15. Em ambas os casos, e dada a simetria longitudinal da estrutura, os prótons nas posições 2 e 6 são equivalentes. Nestas situações, os átomos de hidrogénio nas posições 2 e 6 apresentam ressonâncias aos mesmos desvios químicos e o sinal surge como um singuleto. Igualmente, os átomos de carbono nas posições 2 e 6 apresentam sinais de ressonância aos mesmos desvios químicos.

No caso particular da estrutura VII, o espectro de HMBC (Figura 6.8A) mostra que os prótons **H2'** e **H6'** estão correlacionados a longa distância com átomos de carbono com ressonância a $\delta_C=21$ ppm. Esta correlação, coincidente com o sinal **h** da zona alifática, sugere a substituição de um próton aromático na posição 1 por grupos metilo. O espectro de HMBC (Figura 6.8B) sugere também a presença de grupos metoxilo como grupos substituintes. Por analogia com os valores publicados para compostos com estrutura análoga à da estrutura VII, sugere-se a presença destes grupos metoxilo nas posições 3 e 5 do anel aromático.

No que se refere à estrutura VIII, o espectro de HMBC (Figura 6.8B) mostra que os átomos de hidrogénio a $\delta_H=7,32$ ppm (**H2''** e **H6''**) apresentam correlação a longa distância com átomos de carbono a $\delta_C=170$ ppm e $\delta_C=199,5$ ppm, cujas ressonâncias são típicas de grupos carboxilo e de grupos carbonilo, respectivamente. Encontrando-se no mesmo ambiente químico dos prótons **H2''** e **H6''**, sugere-se que os grupos carbonilo e carboxilo substituam o próton aromático na posição 1 do anel. É ainda de salientar que o espectro de HMBC não é esclarecedor quanto ao desvio químico do átomo de carbono **C1''**, não tendo sido por isso efectuado qualquer assinalamento para este átomo de carbono.

Existem, contudo, outros sinais no espectro de HSQC que poderão estar relacionados com estruturas semelhantes às indicadas na Figura 6.15, podendo apenas diferir na natureza dos grupos substituintes e na sua posição no anel aromático. Em particular, destaca-se o sinal bastante intenso a $\delta_H=8,10$ ppm (singuleto), o qual está directamente correlacionado com átomos de carbono a $\delta_C=130,5$ ppm (espectro de HSQC), e correlacionado a longa distância com átomos de carbono a $\delta_C=131$ ppm, $\delta_C=135,7$ ppm e $\delta_C=170$ ppm (espectro de HMBC, Figura 6.8B). À semelhança das estruturas VII e VIII, a estrutura aromática responsável por este tipo de ressonância deverá também apresentar prótons equivalentes. O sinal dos átomos de carbono com $\delta_C=170$ ppm sugere a presença de grupos carboxilo e/ou de grupos éster como grupos substituintes do anel aromático. Contudo, o facto de o desvio químico dos prótons surgir a maiores valores de frequência sugere a presença

de grupos substituintes capazes de promover a desprotecção dos prótons aromáticos. O grupo acetato ($-\text{OCOCH}_3$) poderá ser uma hipótese para a natureza destes grupos substituintes.

Recordando a importância dos processos de queima da madeira na composição química desta amostra de MOSA, verifica-se que, de um modo geral, as características estruturais exibidas pela sua componente aromática constituem um reflexo das unidades estruturais constituintes das lenhinas, as quais representam um dos principais componentes químicos da madeira, a seguir à celulose e às hemiceluloses. Contudo, não é possível confirmar se estas unidades estruturais na MOSA estão presentes isoladamente ou associadas em estruturas maiores e mais complexas.

6.3. Conclusões

A aplicação concertada das diversas técnicas espectroscópicas de RMN bidimensional (COSY, HSQC e HMBC) permitiu averiguar as principais características estruturais de uma mistura complexa como é caso da amostra de MOSA dos aerossóis atmosféricos. Enquanto que a espectroscopia de RMN de ^{13}C de estado sólido, aplicada no Capítulo 5, permitiu concluir acerca da composição química da MOSA, as técnicas espectroscópicas bidimensionais permitiram esclarecer e identificar as correlações, a curta e a longa distância, entre os átomos de carbono e os átomos de hidrogénio com diferentes ambientes químicos.

Assim, a aplicação das técnicas espectroscópicas de RMN bidimensional de COSY, HSQC e HMBC, à MOSA dos aerossóis atmosféricos recolhidos em Moitinhos no período de Inverno, permitiram concluir que:

- as estruturas alifáticas identificadas apresentam-se como cadeias não ramificadas apresentando na parte terminal um ou dois grupos carboxilo, os quais estão preferencialmente associados à componente alifática da MOSA;
- os grupos acetato (R-OCOCH_3) constituem um grupo importante da MOSA, podendo estar associados a ambas as estruturas aromáticas e

alifáticas. Existem ainda indícios de grupos mais complexos apresentando ambas as funções ácido e cetona;

- estruturas isómeras do levoglucosano, produto resultante da decomposição da celulose em processos de combustão da biomassa, foram identificados na amostra de MOSA. Igualmente, a presença de estruturas do tipo dissacarídeo é sugerida pelos valores de desvios químicos dos átomos de carbono anoméricos;
- estruturas aromáticas com substituição 1,3,4- e 1,3,4,5- foram identificadas na amostra de MOSA, sendo que os grupos metoxilo são os principais grupos substituintes dos átomos de hidrogénio aromáticos nas posições 3, 4 e 5. Os grupos metilo e carboxilo foram também identificados como substituintes dos prótons aromáticos, ocupando preferencialmente a posição 1 do anel aromático. Existem ainda indícios da presença de grupos cetona como substituintes, não são sendo, contudo, possível esclarecer a natureza do grupo R''.

Algumas das classes de compostos identificadas na componente alifática da amostra de MOSA estão referenciadas na literatura como componentes ubíquas da fracção orgânica das partículas atmosféricas (Decesari *et al.*, 2000, 2001; Graham *et al.*, 2002). Igualmente, a presença de uma componente aromática na MOSA dos aerossóis tem sido referida em diversos trabalhos. Contudo, até ao momento não tinha sido possível avaliar a estrutura molecular destes compostos. A aplicação das técnicas espectroscópicas bidimensionais revelou-se eficaz não só para a determinação das propriedades estruturais destes compostos orgânicos, como também, em última análise, permite inferir sobre as fontes de alguns destes compostos por comparação com outros compostos individuais conhecidos e amplamente estudados.

Na interpretação dos diversos espectros bidimensionais ficou também demonstrado, que a elevada complexidade da MOSA pode constituir um obstáculo à identificação de algumas das suas unidades estruturais. Contudo, esta situação não invalida o potencial da aplicação das técnicas espectroscópicas bidimensionais na avaliação das propriedades estruturais de misturas complexas, das quais a MOSA dos aerossóis atmosféricos é um bom exemplo.

Conclusões

Os resultados obtidos nesta dissertação são um exemplo de como a especiação de uma mistura complexa, como a matéria orgânica solúvel em água (MOSA) das partículas atmosféricas, pode ser conduzida de uma perspectiva completamente diferente da abordagem clássica de identificação de compostos orgânicos individuais. A metodologia analítica desenvolvida neste trabalho, baseada na identificação de grupos funcionais e de unidades estruturais, permitiu avaliar de uma forma exaustiva as características estruturais da MOSA, bem como da importância relativa das diversas classes de compostos no sistema químico **"MOSA"**.

Os balanços materiais que foram efectuados para descrever a composição das partículas atmosféricas recolhidas em Aveiro, Porto e Moitinhos, evidenciaram o perfil de variação sazonal e geográfico da concentração mássica dos componentes carbono elementar (CE), carbono orgânico (CO) e carbono orgânico solúvel em água (COSA). Numa perspectiva geográfica, verifica-se um gradiente crescente da concentração de CE segundo a ordem: zona rural e zona suburbana costeira, zona de fundo de centro urbano, zona urbana. No que diz respeito às concentrações de CO e de COSA, obtiveram-se, em média, valores inferiores nas amostras recolhidas nas zonas urbana e de fundo de centro urbano. Numa perspectiva sazonal, e para a zona rural estudada, as concentrações mais elevadas de CE, CO e COSA, foram registados entre os períodos de Outono e de Inverno, e os valores mais baixos nos períodos da Primavera/Verão, Verão e Verão/Outono.

Adicionalmente, os valores obtidos para a razão CO/CE nas zonas urbana e de fundo urbano sugerem que a componente orgânica dos aerossóis apresenta uma origem essencialmente primária. Em contrapartida, a variabilidade sazonal dos valores da razão CO/CE nas amostras da zona rural, questiona a aplicabilidade deste parâmetro para inferir sobre a origem secundária da componente orgânica nas amostras.

A aplicação de um sistema de resinas XAD-8 e XAD-4, em série, para isolar a fracção de MOSA das espécies inorgânicas, permitiu efectuar uma extracção quantitativa da matéria orgânica dissolvida nos extractos aquosos e, simultaneamente, fraccionar essa matéria orgânica em duas componentes: eluato XAD-8 (representativo de 47-62% dos COSA) e eluato XAD-4 (representativo de 5,3-12% dos COSA). Pela primeira vez, foi possível isolar com este método a fracção mais hidrofílica dos COSA, aqui representada pelo eluato XAD-4, abrindo as portas para a caracterização das unidades estruturais desta fracção orgânica.

De facto, pretende-se que este método de extracção seja considerado uma alternativa eficaz a ser implementada em futuros trabalhos que envolvam a extracção de misturas complexas de compostos orgânicos. A uniformização dos procedimentos de extracção são fundamentais para se proceder a estudos comparativos de diferentes tipos de amostras, tornando-se uma mais valia para a compreensão da variabilidade geográfica das propriedades físico-químicas da componente orgânica dos aerossóis atmosféricos.

A aplicação das diversas técnicas analíticas avançadas na caracterização estrutural da MOSA dos aerossóis recolhidos na zona rural confirmou o carácter heterogéneo deste tipo de matéria orgânica, traduzido por uma multiplicidade de grupos funcionais. Em particular, é de salientar o enorme contributo da aplicação da técnica espectroscópica de RMN de ^{13}C para a avaliação das características estruturais da MOSA dos aerossóis, permitindo proceder a uma descrição mais pormenorizada da distribuição dos seus vários componentes estruturais. Assim, foi possível concluir que as estruturas alifáticas, as estruturas aromáticas, os grupos hidroxilo e os grupos carboxilo constituem funcionalidades comuns às amostras estudadas, sendo as estruturas alifáticas o componente maioritário deste tipo de matéria orgânica. Em termos médios, o valor da razão molar $\text{C:H:O:N} \approx 25:31:11:1$ obtido para as amostras de MOSA, sugere um elevado grau de oxidação deste tipo de matéria orgânica.

Foi também possível constatar que aliado à variação sazonal das concentrações de MOSA, existe também uma variabilidade sazonal das suas características químicas, a qual poderá ser imputada não só às condições meteorológicas vigentes durante os períodos de amostragem, mas também às actividades antropogénicas típicas de cada período sazonal. De um modo geral, a MOSA dos aerossóis recolhidos entre os períodos de Outono e de Inverno exhibe maior conteúdo em estruturas aromáticas e menor conteúdo em estruturas alifáticas, do que das amostras recolhidas nos períodos sazonais de temperaturas mais elevadas. A presença de sinais típicos de estruturas derivadas de lenhinas nos espectros de RMN de ^{13}C e de FTIR da MOSA das amostras de Outono, Outono/Inverno e Inverno, coloca em evidência a importância dos processos de queima da madeira para aquecimento das habitações nas propriedades da MOSA das partículas atmosféricas.

Os resultados obtidos com a aplicação das técnicas espectroscópicas de UV-Vis e de FM aos extractos aquosos dos aerossóis recolhidos nas zonas rural, suburbana costeira, urbana e de fundo de centro urbano, sugerem a presença de componentes

estruturais mais simples, com propriedades fluorescentes distintas, na matéria orgânica dos aerossóis recolhidos nas zonas urbana e de fundo de centro urbano relativamente aos aerossóis das zonas suburbana costeira e rural. Contudo, a pouca quantidade de MOSA extraível dos aerossóis recolhidos na zona urbana e de fundo de centro urbano, limitou a aplicação de outras técnicas analíticas para a caracterização estrutural destas amostras. Constituindo, por isso, um tema ainda em aberto, recomenda-se o melhoramento da estratégia de amostragem de modo a permitir a obtenção de quantidade de amostra suficiente para a caracterização.

A aplicação concertada das diversas técnicas espectroscópicas de RMN bidimensional (COSY, HSQC e HMBC) a uma amostra de MOSA recolhida na zona rural, permitiu esclarecer e identificar as estruturas moleculares de algumas classes de compostos. É de salientar que a utilização destas técnicas espectroscópicas para a análise de misturas complexas é muito recente, havendo apenas registos da sua aplicação a amostras de substâncias húmicas.

A sua aplicação à caracterização de uma amostra de MOSA permitiu identificar a presença de cadeias alifáticas não ramificadas apresentando na parte terminal um ou dois grupos carboxilo, os quais estão preferencialmente associados à componente alifática da MOSA. Os grupos acetato ($R\text{-OCOCH}_3$) constituem um grupo importante da MOSA, podendo estar associados a ambas as estruturas aromáticas e alifáticas. Foram identificadas estruturas isómeras do levoglucosano, sendo também sugerida a presença de estruturas do tipo dissacarídeo. As estruturas aromáticas identificadas apresentam substituição 1,3,4- e 1,3,4,5-, sendo que os grupos metoxilo são os principais grupos substituintes dos átomos de hidrogénio aromáticos nas posições 3, 4 e 5. Os grupos metilo e carboxilo foram também identificados como substituintes dos prótons aromáticos, ocupando preferencialmente a posição 1 do anel aromático.

É recorrente em estudos de caracterização da fracção de COSA de aerossóis atmosféricos, a alusão a semelhanças estruturais deste tipo de matéria orgânica com as substâncias húmicas naturais, sem nunca, contudo, se ter procedido a uma análise comparativa exaustiva das suas propriedades químicas. Os resultados obtidos no Capítulo 5 desta dissertação vieram colmatar esta lacuna, mostrando semelhanças nas características estruturais entre os diferentes tipos de matéria orgânica.

Desta forma, e à semelhança do que sucede com as substâncias húmicas aquáticas, esta similitude nas características estruturais suscitam questões acerca do comportamento da MOSA em fenómenos de mobilização e transporte de metais pesados, ou mesmo de poluentes orgânicos (como os pesticidas, que são

frequentemente utilizados em zonas com intensa actividade agrícola), no sistema climático. Este é certamente um tema que deverá ser explorado no futuro, pois a sua compreensão permitirá a optimização de procedimentos de controlo da qualidade do ar e, em última análise, prevenir os efeitos nocivos dos aerossóis atmosféricos nas questões de saúde pública.

Referências Bibliográficas

- Abas, M. R.; Oros, D. R.; Simoneit, B.R.T., Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes, *Chemosphere* **2004**, *55*, 1089-1095.
- Abbt-Braun, G.; Lankes, U.; Frimmel, F. H., Structural characterization of aquatic humic substances – The need for a multiple method approach, *Aquat. Sci.* **2004**, *66*, 151-170.
- Agrawal, P. K., NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 3307-3330.
- Aiken, G. R., A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances. In *Humic substances and their role in the environment*; Frimmel, F. H., Christman, R. F., Eds.; John Wiley & Sons, **1988**, 15-28.
- Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Thorn, K. A.; Thurman, E. M., Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins, *Org. Geochem.* **1992**, *18*(4), 567-573.
- Aiken, G. R.; Thurman, E. M.; Malcolm R. L.; Walton, H. F., Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1799-1803.
- Alves, C.; Carvalho, A.; Pio, C., Mass balance of organic fractions in atmospheric aerosols, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D21, 8345, doi: 10.1029/2001JD000616.
- Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. C., Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4287-4293.
- Andersen, D. O.; Alberts, J. J.; Takács, M., Nature of natural organic matter (NOM) in acidified and limed surface waters, *Wat. Res.* **2000**, *34*, 266-278.
- Andreae, M. O.; Rosenfeld, D.; Artaxo, P.; Costa, A. A.; Frank, G. P.; Longo, K. M.; Silva-Dias, M. A. F., Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, **2004**, *303*, 1337-1342.
- Andracchio, A.; Cavicchi, C.; Tonelli, D.; Zappoli, S., A new approach for the fractionation of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosols and cloud drops, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5097-5107.
- Baltensperger, U.; Nyeki, S.; Kalberer, M., Atmospheric particulate matter. In *Handbook of atmospheric science. Principles and applications*; Hewitt, C. N., Jackson, A. V., Eds.; Blackwell Publishing, **2003**, 228-254.
- Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Löflund, M.; Giebl, H.; Hitzenberger, R.; Zibuschka, F.; Puxbaum, H., The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols, *Atmo. Res.* **2002**, *64*, 109-119.
- Bellamy, L. J. In *The Infrared Spectra of Complex Molecules*; Chapman and Hall, London, **1975**.
- Berner, A.; Galambos, Z.; Ctyroky, P.; Frühauf, P.; Hitzenberger, R.; Gomišček, B.; Hauck, H.; Preining, O.; Puxbaum, H., On the correlation of atmospheric aerosol components of mass size distributions in the larger region of a central European city, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 3959-3970.

- Bernstein, J. A.; Alexis, N.; Barnes, C.; Bernstein, L.; Nel, A.; Peden, D.; Diaz-Sanchez, D.; Tarlo, S. M.; Williams, P. B., Health effects of air pollution, *J. Allergy Clin. Immunol.* **2004**, *114*, 1116-1123.
- Blando, J. D.; Porcja, R. J.; Li, T.-H.; Bowman, D.; Lioy, P. J.; Turpin, B. J., Secondary formation and the Smoky Mountain organic aerosol: an examination of aerosol polarity and functional composition during SEAVS, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 604-613.
- Boerschke, R. C.; Gallie, E. A.; Belzile, N.; Gedye, R. N.; Morris, J. R., Quantitative elemental and structural analysis of dissolved organic carbon fractions from lakes near Sudbury, Ontario, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2460-2470.
- Breitmaier, E.; Voelter, W., In *Carbon-13 NMR Spectroscopy. High resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry*; Third Completely Revised Edition, VCH, Weinheim, **1989**.
- Bréon, F.-M.; Tanré, D.; Generoso, S., Aerosol effect on cloud droplet size monitored from satellite, *Science* **2002**, *295*, 834-838.
- Brown, A.; McKnight, D. M.; Chin, Y.-P.; Roberts, E. C.; Uhle, M., Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica, *Mar. Chem.* **2004**, *89*, 327-337.
- Buffle, J.; Deladoey, P.; Haerdi, W., The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh water, *Anal. Chim. Acta* **1978**, *101*, 339-357.
- Burba, P.; Shkinev, V.; Spivakov, B. Ya., On-line fractionation and characterisation of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 74-82.
- Burdige, D. J.; Kline, S. W.; Chen, W., Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters, *Mar. Chem.* **2004**, *89*, 289-311.
- Campanella, L.; Tomassetti, M., Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances, *Thermochim. Acta* **1990**, *170*, 67-80.
- Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Kadla, J. F., A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1850-1860.
- Carvalho, A.; Pio, C.; Santos, C., Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1775-1783.
- Carvalho, A. O. M., Caracterização do aerossol carbonoso na atmosfera. Compostos secundários e solúveis em água. *Tese de Doutorado*, Universidade de Aveiro, **2003**.
- Castro, L. M. M. N., Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. *Tese de Doutorado*, Universidade de Aveiro, **1997**.
- Castro, L. M.; Pio, C. A.; Harrison, R. M.; Smith, D. J. T., Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2771-2781.

- Charlson, R. J.; Seinfeld, J. H.; Nenes, A.; Kulmala, M.; Laaksonen, A.; Facchini, M. C., Reshaping the theory of cloud formation, *Science* **2001**, 292, 2025-2026.
- Charlson, R. J.; Schwartz, S. E.; Hales, J. M.; Cess, R. D.; Coakley Jr., J. A.; Hansen, J. E.; Hofmann, D. J., Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science* **1992**, 255, 423-430.
- Chin, Y.-P.; Aiken, G.; O'Loughlin, E., Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 18, 1853-1858.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Lu, Z.; Lowenthal, D. H.; Frazier, C. A.; Solomon, P. A.; Thuillier, R. H.; Magliano, K., Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 2079-2112.
- Coble, P. G., Characterisation of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Mar. Chem.* **1996**, 51, 325-346.
- Colville, R. N.; Hutchinson, E. J.; Mindell, J. S.; Warren, R. F., The transport sector as a source of air pollution, *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 1537-1565.
- Cook, R. L.; McIntyre, D. D.; Langford, C. H.; Vogel, H. J., A comprehensive liquid-state heteronuclear and multidimensional NMR study of Laurentian Fulvic Acid, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3935-3944.
- Crum, R. H.; Murphy, E. M.; Keller, C. K., A non-adsorptive method for the isolation and fractionation of natural dissolved organic carbon, *Wat. Res.* **1996**, 30, 1304-1311.
- De Haan, H., Use of ultraviolet spectroscopy, gel filtration, pyrolysis/mass spectrometry and numbers of benzoatemetabolizing bacteria in the study of humification and degradation of aquatic organic matter. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*; Christman, R. F., Gjessing, E. T., Eds.; Ann Arbor Science Publishers, **1983**, 165-182.
- Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Tagliavini, E., Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols: A new approach, *J. Geophys. Res.* **2000**, 105, 1481-1489.
- Decesari S.; Facchini, M. C.; Matta, E.; Lettini, F.; Mircea, M.; Fuzzi, S.; Tagliavini, E.; Putaud, J.-P., Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 3691-3699.
- Decesari S.; Facchini, M. C.; Mircea, M.; Cavalli, F.; Fuzzi, S., Solubility properties of surfactants in atmospheric aerosol and cloud/fog water samples, *J. Geophys. Res.* **2003**, 108, D21, 4685, doi: 10.1029/2003JD003566.
- Donaldson, K.; Stone, V.; Born, P. J. A.; Jimenez, L. A.; Gilmour, P. S.; Schins, R. P. F.; Knaapen, AD. M.; Rahman, I.; Faux, S. P.; Brown, D. M.; MacNee, W., Oxidative stress and calcium signaling in the adverse effects of environmental particles (PM₁₀), *Free Radical Biol. Med.* **2003**, 34, 1369-1382.
- Draxler, R. R.; Rolph, G. D., **2003**. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), modelo disponível em www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

- Duarte, R. M. B. O.; Santos, E. B. H.; Duarte, A. C., Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent, *Water Res.* **2003**, 37, 4073-4080.
- Duarte, R. M. B. O.; Duarte, A. C., Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols, *J. Atmos. Chem.* **2005**, 51, 79-93.
- Duarte, R. M. B. O.; Pio, C. A.; Duarte, A. C., Synchronous scan and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols, *J. Atmos. Chem.* **2004**, 48, 157-171.
- Duarte, R. M. B. O.; Pio, C. A.; Duarte, A. C., Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 530, 7-14.
- Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Conver, T. S.; McIver, C. D.; Corse, E. W.; Weathers, W. S., Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3947-3965.
- Esteves, V. I.; Cordeiro, N. M. A.; Duarte, A. C., Variation on the adsorption efficiency of humic substances from estuarine waters using XAD resins, *Mar. Chem.* **1995**, 51, 61-66.
- Esteves, V. I.; Duarte, A. C., Thermogravimetric properties of aquatic humic substances, *Mar. Chem.* **1999**, 63, 225-233.
- Evtuguin, D. V.; Tomás, J. L.; Silva, A. M. S.; Neto, C. P., Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill, *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 597-604.
- Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Zappoli, S.; Andracchio, A.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Krivácsy, Z.; Mészáros, E.; Hansson, H.-C.; Alsberg, T.; Zebühr, Y., Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, D21, 26,821-26,832.
- Faix, O., In *Methods in lignin chemistry*; Lin, S. Y., Dence, C. W., Eds.; Springer, Berlin, **1992**, 92-93.
- Fan, T. W.-M.; Higashi, R. M.; Lane, A. N., Chemical characterization of a chelator-treated soil humate by solution state multinuclear two-dimensional NMR with FTIR and pyrolysis-GCMS, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1636-1646.
- Fengel, D.; Wegner, G., In *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Water de Gruyter, Berlin, **1983**, 161.
- Fenger, S., Urban air quality, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 4877-4900.
- Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion woods grown in the Northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2665-2675.
- Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Organic compounds in biomass smoke from residential wood combustion: emissions characterization at a continental scale, *J. Geophys. Res.* **2002**, 107, D21, 8349, doi: 10.1029/2001JD000661.

- Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. T., Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2051-2060.
- Fuzzi, S.; Decesari, S.; Facchini, M. C.; Matta, E.; Mircea, M.; Tagliavini, E., A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols, *Geophys. Res. Letters* **2001**, *20*, 4079-4082.
- Gajananda, K.; Kuniyal, J. C.; Momin, G. A.; Rao, P.S.P.; Safai, P.D.; Tiwari, S.; Ali, K., Trend of atmospheric aerosols over the north western Himalayan region, India, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 4817-4825.
- Gatari, M. J.; Boman, J., Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1149-1154.
- Gelencsér, A., In *Carbonaceous Aerosol*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Springer, Dordrecht, **2004**.
- Gelencsér, A.; Hoffer, A.; Krivácsy, Z.; Kiss, G.; Molnár, A.; Mészáros, E., On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophysical Research.* **2002**, *107*, D12, 4137, doi: 10.1029/2001JD001299.
- Giovanela, M.; Parlanti, E.; Soriano-Sierra, E. J.; Soldi, M. S.; Sierra, M. M. D., Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behaviour of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments, *Geochem. J.* **2004**, *38*, 255-264.
- Graham, B.; Mayol-Bracero, O. L.; Guyon, P.; Roberts, G. C.; Decesari, S.; Facchini, M. C.; Artaxo, P.; Maenhaut, W.; Köll, P.; Andreae, M. O., Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 1. Characterization by NMR and GC-MS, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D20, 8047, doi: 10.1029/2001JD000336.
- Gray, H. A.; Cass, G. R.; Huntzicker, J. J.; Heyerdahl, E. K.; Rau, J. A., Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 580-589.
- Gysel, M.; Weingartner, E.; Nyeki, S.; Paulsen, D.; Baltensperger, U.; Galambos, I.; Kiss, G., Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 35-50.
- Haiber, S.; Burba, P.; Herzog, H.; Lambert, J.; Elucidation of aquatic humic partial structures by multistage ultrafiltration and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 215-218.
- Haiber, S.; Herzog, H.; Burba, P.; Gosciniak, B.; Lambert, J.; Two-dimensional NMR studies of size fractionated Suwannee River fulvic and humic acids reference, *Environ. Sci. Technol.* **2001a**, *35*, 4289-4294.
- Haiber, S.; Herzog, H.; Burba, P.; Gosciniak, B.; Lambert, J.; Quantification of carbohydrate structures in size fractionated aquatic humic substances by two-dimensional nuclear magnetic resonance, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001b**, *369*, 457-460.

- Hatcher, P. G.; Breger, I. A.; Dennis, L. W.; Maciel, G. E., Solid-state ^{13}C -NMR of sedimentary humic substances: new revelations on their chemical composition. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*; Christman, R. F., Gjessing, E. T., Eds.; Ann Arbor Science, **1983**, 37-81.
- Hatfield, G.; Maciel, G. E.; Erbatur, O.; Erbatur, G., Qualitative and quantitative analysis of solid lignin samples by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 172-179.
- Hautala, K.; Peuravuori, J.; Pihlaja, K., Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses, *Wat. Res.* **2000**, *34*, 246-258.
- Havers, N.; Burba, P.; Lambert, J.; Klockow, D., Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.* **1998**, *29*, 45-54.
- Haw, J. F.; Maciel, G. E.; Schroeder, H. A., Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic angle spinning, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1323-1329.
- Haywood, J.; Boucher, O., Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review, *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 513-543.
- Hertkorn, N.; Permin, A.; Perminova, I.; Kovalevskii, D.; Yudov, M.; Petrosyan, V.; Kettrup, A., Comparative analysis of partial structures of a peat humic and fulvic acid using one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 375-387.
- Hess, M.; Meier, H.; Zeeh, B., In *Spectroscopic methods in organic chemistry*, Foundations of Organic Chemistry Series, Thieme, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1997**.
- Hildemann, L. M.; Markowski, G. R.; Cass, G. R., Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 744-759.
- Hitzenberger, R.; Tohno, S., Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2153-2167.
- Ho, K. F.; Lee, S. C.; Chan, C. K.; Yu, J. C.; Chow, J. C.; Yao, X. H., Characterisation of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 31-39.
- Horvath, H., Aerosols – an introduction, *J. Environ. Radioactivity* **2000**, *51*, 5-25.
- Hueglin, C.; Gehrig, R.; Baltensperger, U.; Gysel, M.; Monn, C.; Vonmont, H., Chemical characterization of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 637-651.
- Ibarra, J. V.; Moliner, R.; Bonet, A. J., Thermal alteration of cial humic acids simulating early coalification. In *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*; Senesi, N., Miano, T. M., Eds.; Elsevier Science B. V., **1994**, pp 1325-1330.
- Ioselis, P.; Rubinsztain, Y.; Ikan, R.; Aizenshtat, Z.; Frenkel, M., Thermal characterization of natural and synthetic humic substances, *Org. Geochem.* **1985**, *8* (1), 95-101.
- IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Houghton, J. T., Ding, Y.,

- Griggs, D. J., Noguera, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A., Eds.; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, , pp. 289-348.
- Jacobson, M. C.; Hansson, H.-C.; Noone, K. J.; Charlson, R. J., Organic atmospheric aerosols: review and state of the science, *Rev. of Geophys.* **2000**, *38*, 267-294.
- Kaiser, E.; Simpson, A. J.; Dria, K. J.; Sulzberger, B.; Hatcher, P. G., Solid-state and multidimensional solution-state NMR of solid phase extracted and ultrafiltered riverine dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2929-2935.
- Kalbitz, K.; Geyer, W.; Geyer, S., Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area, *Biogeochem.* **1999**, *47*, 219-238.
- Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053-1123.
- Kaufman, Y. J.; Tanré, D.; Boucher, O., A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature* **2002**, *419*, 215-223.
- Kim, S.-W.; Yoon, S.-C.; Jefferson, A.; Ogren, J. A.; Dutton, E. G.; Won, J.-G.; Ghim, Y. S., Aerosol optical, chemical and physical properties at Gosan, Korea during Asian dust and pollution episodes in 2001, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 39-50.
- Kiss, G.; Varga, B.; Galambos, I.; Ganszky, I., Characterisation of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D21, 8339, doi: 10.1029/2001JD000603.
- Kiss, G.; Tombácz, E.; Varga, B.; Alsberg, T.; Persson, L., Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3783-3794.
- Kolodziejewski, W.; Frye, J. S.; Maciel, G. E., Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pine wood, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1419-1424.
- Krivácsy, Z.; Hoffer, A.; Sárvári, Zs.; Temesi, D.; Baltensperger, U.; Nyeki, S.; Weingartner, E.; Kleefeld, S.; Jennings, S. G., Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites, *Atmos. Environ.* **2001a**, *35*, 6231-6244.
- Krivácsy, Z.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Mészáros, E.; Molnár, A.; Hoffer, A.; Mészáros, T.; Sárvári, Zs.; Temesi, D.; Varga, B.; Baltensperger, U.; Nyeki, S.; Weingartner, E., Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.* **2001b**, *39*, 235-259.
- Krivácsy, Z.; Kiss, G.; Varga, B.; Galambos, I.; Sárvári, Zs.; Gelencsér, A.; Molnár, Á.; Fuzzi, S.; Facchini, M. C.; Zappoli, S.; Andracchio, A.; Alsberg, T.; Hansson, H. C.; Persson, L., Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4273-4281.

- Krivácsy, Z.; Molnár, Á., Size distribution of ions in atmospheric aerosols, *Atmos. Res.* **1998**, *46*, 279-291.
- Kubátová, A.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Cafmeyer, J.; Maenhaut, W., Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: characterisation, sources and seasonal differences, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D21, 8343, doi: 10.1029/2001JD000556.
- Kucerik, J.; Kovár, J.; Pekar, M. J., Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions, *Therm.Anal. Cal.* **2004**, *76*, 55-65.
- Künzli, N.; Kaiser, R.; Medina, S.; Studnicka, M.; Chanel, O.; Filliger, P.; Herry, M.; Horak, F.; Puybonnieux-Texier, V.; Quénel, P.; Schneider, J.; Seethaler, R.; Vergnaud, J.-C.; Sommer, H., Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment, *Lancet*, **2000**, *356*, 795-801.
- Lambert, J.; Lankes, U., Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to structural investigations of refractory organic substances – principles and definitions. In *Refractory Organic Substances in the Environment*; Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., Heumann, K. G., Berthold, H., Lüdemann, H.-D., Spiteller, M., Eds.; Wiley-VCH, **2002**, 89-95.
- Lepane, V., Comparison of XAD resins for the isolation of humic substances from seawater, *J. Chrom. A* **1999**, *845*, 329-335.
- Lee, H. S.; Kang, B.-W., Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 739-746.
- Limbeck, A.; Kulmala, M.; Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Letters* **2003**, *30*, 1996, doi: 10.1029/2003GL017738.
- Lin, C.-C.; Chen, S.-J.; Huang, K.-L.; Hwang, W.-I.; Chang-Chien, G.-P.; Lin, W.-Y., Characteristics of metals in nano / ultrafine / fine / coarse particles collected beside a heavily trafficked road, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8113-8122.
- Lopes, C. B.; Abreu, S.; Válega, M.; Duarte, R. M. B. O.; Pereira, M. E; Duarte, A. C., The assembling and application of an automated segmented flow analyser for the determination of dissolved organic carbon based on UV-persulphate oxidation, *Analytical Letters*, 2006, **in press**.
- Lu, X.Q.; Hanna, J. V.; Johnson, W.D., Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study, *App. Geochem.* **2000**, *15*, 1019-1033.
- Lu, X.Q.; Maie, N.; Hanna, J. V.; Childers, D. L.; Jaffé, R., Molecular characterisation of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades, *Wat. Res.* **2003**, *37*, 2599-2606.
- Ma, H.; Allen, H. E.; Yin, Y., Characterisation of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Wat. Res.* **2001**, *35*, 985-996.
- MacCarthy, P.; Rice, I. A., Spectroscopic method (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation*

- and Characterisation*; Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P., Eds.; Wiley, New York, **1985**, 527-559.
- Madder, B.T.; Schauer, J.J.; Seinfeld, J.H.; Flagan, R.C.; Yu, J.Z.; Yang, H.; Lim, H.-J.; Turpin, B.J.; Deminter, J.T.; Heidemann, G.; Bae, M.S.; Quinn, P.; Bates, T.; Eatough, D.J.; Huebert, B.J.; Bertram, T.; Howell, S., Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1435-1449.
- Mader, B. T.; Yu, J. Z.; Xu, J. H.; Li, Q. F.; Wu, W. S.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia, *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D06206, doi: 10.1029/2003JD004105.
- Maenhaut, W.; Cafmeyer, J.; Dubtsov, S.; Chi, X., Detailed mass size distribution of elements and species, and aerosol mass closure during fall 1999 at Gent, Belgium, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2002**, *189*, 238-242.
- Maggi, L.; Stella, R.; Valentini, M. T. G.; Pietta, P., Model compound sorption by the resins XAD-2, XAD-8 and diethylaminoethylcellulose. An useful application to flavonoids isolation, *J. Chromatogr.* **1989**, *478*, 225-230.
- Malcolm, R. L., Applications of solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances. In *Humic Substances II: In Search of Structure*; Hayes, M. H. B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., Eds.; John Wiley, Chichester, **1989**, 340-372.
- Malcolm, R. L., Factors to be considered in the isolation and characterisation of aquatic humic substances. In *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*; Allard, B., Boren, H., Grimvall, A., Eds.; Proceedings of an International Symposium, Linköping, Sweden, **1991**, 9-36.
- Manoli, E.; Voutsas, D.; Samara C., Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 949-961.
- Maria, S. F.; Russell, L. M.; Turpin, B. L.; Porcja, R. J., FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5185-5196.
- Marinoni, A.; Laj, P.; Deveau, P. A.; Marino, F.; Ghermandi, G.; Aulagnier, F.; Cachier, H., Physicochemical properties of fine aerosols at Plan d'Aups during ESCOMPTE, *Atmos. Res.* **2005**, *74*, 565-580.
- Mark, D., Atmospheric aerosol sampling. In *Atmospheric particles*; Harrison, R. M., van Grieken, R. E., Eds.; John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, 29-94.
- Mao, J.-D.; Hundal, L. S.; Schmidt-Rohr, K.; Thompson, M. L.; Nuclear magnetic resonance and diffuse-reflectance infrared spectroscopy of biosolids-derived biocolloidal organic matter, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1751-1757.
- Matsumoto, K.; Nagao, I.; Tanaka, H.; Miyaji, H.; Iida, T.; Ikebe, Y., Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean, *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1931-1946.

- Maurice, P. A.; Pullin, M. J.; Cabaniss, S. E.; Zhou, Q.; Namjesnik-Dejanovic, K.; Aiken, G. R., A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD and reverse osmosis isolates, *Wat. Res.* **2002**, *36*, 2357-2371.
- Mayol-Bracero, O. L.; Guyon, P.; Graham, B.; Roberts, G. C.; Andreae, M. O.; Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Artaxo, P., Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, D20, 8091, doi: 10.1029/2001JD000522.
- McDonnell, R.; Holden, N. M.; Ward, S. M.; Collins, J. F.; Farrell, E. P.; Hayes, M. H. B., Characteristics of humic substances in heathland and forested peat soils of the Wicklow Mountains, *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy* **2001**, *101B* (3), 187-197.
- McDow, S. R.; Huntzicker, J. J., Vapour adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects, *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 2563-2571.
- McKnight, D. M.; Boyer, E. W.; Westerhokk, P. K.; Doran, P. T.; Kulbe, T.; Andersen, D. T., Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnol. Oceanogra.* **2001**, *46*, 38-48.
- Mészáros, E.; Bareza, T.; Gelencsér, A.; Hlavay, J.; Kiss, G.; Krivácsy, Z.; Molnár, A.; Polyák, K., Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary, *J. Aerosol Sci.* **1997**, *28*, 1163-1175.
- Mobed, J. J.; Hemmingsen, S. L.; Autry, J. L.; McGown, L. B., Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3061-3065.
- Molnár, A.; Mészáros, E.; Hansson, H.C.; Karlsson, H.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Krivácsy, Z., The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2745-2750.
- Mukai, H.; Ambe, Y., Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmos. Environ.* **1986**, *5*, 813-819.
- Neff, J. C.; Holland, E. A.; Dentener, F. J.; McDowell, W. H.; Russell, K. M., The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle?, *Biogeochemistry* **2002**, *57/58*, 99-136.
- Oberdörster, G., Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **2001**, *74*, 1-8.
- Odegaard, H.; Koottatep, S., Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis, *Wat. Res.* **1982**, *16*, 613-620.
- Park, S. S.; Kim, Y. J.; Fung, K., Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Shiwa industrial area, South Korea, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 657-665.

- Parlanti, E.; Wörz, K.; Geoffroy, L.; Lamotte, M., Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs, *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 1765-1781.
- Patel-Sorrentino, N.; Mounier, S.; Benaïm, J. Y., Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers, *Wat. Res.* **2002**, *36*, 2571-2581.
- Penner, J. E.; Charlson, R. J.; Hales, J. M.; Laulainen, N. S.; Leifer, R.; Novakov, T.; Ogren, J.; Radke, L. F.; Schwartz, S. E.; Travis, L., Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols, *Bulletin of the American Meteorological Society*, **1994**, *75*, 375-400.
- Peng, C.; Chan, C., The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1183-1192.
- Peschel, G.; Wildt, TH., Humic substances of natural and anthropogeneous origin, *Wat. Res.* **1988**, *22*, 105-108.
- Peuravuori, J., Precision of isolation of aquatic humic matter by xad-resin technology from NMR spectroscopy's point of view, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **2000**, *76*, 179-198.
- Peuravuori, J.; Ingman, P.; Pihlaja, K.; Koivikko, R., Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ^{13}C NMR spectroscopy's point of view, *Talanta* **2001**, *55*, 733-742.
- Peuravuori, J.; Koivikko, R.; Pihlaja, K., Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy, *Wat. Res.* **2002**, *36*, 4552-4562.
- Peuravuori, J.; Monteiro, A.; Eglite, L.; Pihlaja, K., Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR, *Talanta* **2005**, *65*, 408-422.
- Peuravuori, J.; Paaso, N.; Pihlaja, K., Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta* **1999**, *325*, 181-193.
- Peuravuori, J.; Pihlaja, K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *337*, 133-149.
- Peuravuori, J.; Pihlaja, K.; Välimäki, N., Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: two different adsorption chromatographic methods, *Environ. Intern.* **1997**, *23*, 453-464.
- Piccolo, A.; Stevenson, F. J., Infrared spectroscopy evidence of thermal decarboxylation in potassium salts of humic substances, In *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*; Senesi, N., Miano, T. M., Eds.; Elsevier Science B. V., **1994**, 329-334.
- Pietrantonio, E.; Amici, M.; Mecozzi, M., Comparison of purification characteristics of fulvic acids from marine sediments using various Amberlite, Amberchrom and Supelite resins, *Chromatographia Supplement* **2003**, *57*, S137-S141.

- Pietro, M.; Paola, C., Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process, *Thermochim. Acta* **2004**, *413*, 209-214.
- Pillai, P. S.; Moorthy, K. K., Aerosol mass-size distributions at a tropical coastal environment: response to mesoscale and synoptic processes, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4099-4112.
- Pio, C. A.; Castro, L. M.; Ramos, M. O., Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Report EUR 15609/2 EN; Angeletti, G., Restelli, G., Eds.; Proceedings of the Sixth European Symposium, Volume 2, Varese, 18-22 October, **1993**, 706-711.
- Pio, C. A.; Oliveira, T.; Afonso, J.; Santos, C.; Fialho, P.; Barata, F.; Legrand, M.; Puxbaum, H.; Gelencsér, A.; Wagenbach, D., *Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban areas on a West-East transect across Europe*, **2006**, *em preparação*.
- Plechanov, N.; Høsefsson, B.; Dyrssen, D.; Landquist, K., Investigations on humic substances in natural waters. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*; Christman, R. F., Gjessing, E. T., Eds; Ann Arbor Science, **1983**, 387-405.
- Pöschl, U., Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7520-7540.
- Raes, F.; Van Dingenen, R.; Vignati, E.; Wilson, J.; Putaud, J.-P.; Seinfeld, J. H.; Adams, P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4215-4240.
- Ralph, S. A.; Ralph, J.; Landucci, L. L., *NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds*. **2004**. Disponível em <http://www.dfrc.ars.usda.gov/software.html>.
- Ramanathan, V.; Crutzen, P.J.; Kiehl, J.T.; Rosenfeld, D., Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, **2001**, *294*, 2119-2124.
- Rocha, J.; Santos, E.; de Jesus, J. D. P.; Duarte, A. C., High-field ^{13}C solid-state NMR studies of stream humic and fulvic acids with fast magic-angle spinning, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, *2*, 191-195.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 636-651.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 13-22.
- Ruellan, S.; Cachier, H., Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 453-468.
- Salma, I.; Chi, X.; Maenhaut, W., Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 27-36.

- Samara, C.; Voutsas, D., Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment, *Chemosphere* **2005**, 59, 1197–1206.
- Samburova, V.; Zenobi, R.; Kalberer, M., Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 2163–2170.
- Santos, E. B. H.; Duarte, A. C., The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter, *Wat. Res.* **1998**, 32, 597–608.
- Santos, E. B. H.; Duarte, R. M. B. O.; Filipe, O. S.; Duarte, A. C., Structural characterisation of the coloured organic matter from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **2000a**, 78, 333–342.
- Santos, E. B. H.; Filipe, O. S.; Duarte, R. M. B. O.; Pinto, H.; Duarte, A. C., Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2000b**, 28, 364–371.
- Saxena, P.; Hildemann, L. M., Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.* **1996**, 24, 57–109.
- Schwartz, S. E., Uncertainty requirements in radiative forcing of climate change, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **2004**, 54, 1351–1359.
- Schmid, H.; Laskus, Lothar; Abraham, H. J.; Baltensperger, U.; Lavanchy, V.; Bizjak, M.; Burba, P.; Cachier, H.; Crow, D.; Chow, J.; Gnauk, T.; Even, A.; ten Brink, H. M.; Giesen, K.-P.; Hitzemberger, R.; Hueglin, C.; Maenhaut, W.; Pio, C.; Carvalho, A.; Putaud, J.-P.; Toom-Sauntry, D.; Puxbaum, H., Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 2111–2121.
- Seinfeld, J. H., *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons Inc, New York, EUA, **1986**.
- Seinfeld, J. H.; Pankow, J. F., Organic atmospheric particulate material, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 121–140.
- Sempéré, R.; Kawamura, K., Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmospheres, *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 449–459.
- Tursic, J.; Berner, A., INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 6507–6519.
- Thurman, E. M.; Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15(4), 463–466.
- Turpin, B. J.; Lim, H.-J., Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.* **2001**, 35, 602–610.
- Turpin, B. J.; Saxena, P.; Andrews, E., Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2983–3013.

- Van Dingenen, R.; Senesi, N.; Miano, T. M.; Provenzano, M. R.; Brunetti, G., Spectroscopic and compositional comparative characterisation of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins, *Sci. Total Environ.* **1989**, 81/82, 143-156.
- Satheesh, S. K.; Ramanathan, V., Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature* **2000**, 405, 60-63.
- Serkiz, S.; Perdue, E. M., Isolation of dissolved organic matter from the Suwannee River using reverse osmosis, *Wat. Res.* **1990**, 24, 911-916.
- Shaka, H.; Saliba, N. A., Concentration measurements and chemical composition of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} at a coastal site in Beirut, Lebanon, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 523-531.
- Shatalov, A. A.; Evtuguin, D. V.; Neto, C. P., (2-O- α -D-Galactopyranosyl-4-O-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill, *Carbohydr. Res.* **1999**, 320, 93-99.
- Smith, D. M.; Chughtai, A. R., The surface structure and reactivity of black carbon, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, 105, 47-77.
- Smolík, J.; Ždímal, V.; Schwarz, J.; Lazaridis, M.; Havránek, V.; Eleftheriadis, K.; Mihalopoulos, N.; Bryant, C.; Colbeck, I., Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean area, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3, 2207-2216.
- Simoneit, B. R. T., Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochem.* **2002**, 17, 129-162.
- Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O.; Kobayashi, M.; Kawamura, K.; Rushdi, A. I.; Medeiros, P. M.; Rogge, W. F.; Didyk, B. M., Sugars – dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5939-5949.
- Simoneit, B. R. T.; Rogge, W. F.; Mazurek, M. A.; Standley, L. J.; Hildemann, L. M.; Cass, G. R., Lignin pyrolysis products, lignans and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2533-2541.
- Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 173-182.
- Simpson, A., Multidimensional solution state NMR of humic substances: a practical guide and review, *Soil Sci.* **2001**, 166, 795-809.
- Simpson, A. J.; Burdon, J.; Ghaham, C. L.; Hayes, M. H.; Spencer, N.; Kingery, W. L., Interpretation of heteronuclear and multidimensional NMR spectroscopy of humic substances, *Europ. J. Soil Sci.* **2001**, 52, 495-509.
- Simpson, A. J.; Kingery, W. L.; Hatcher, P. G., The identification of plant derived structures in humic materials using three-dimensional NMR spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 337-342.

- Simpson, A. J.; Salloum, M. J.; Kingery, W. L.; Hatcher, P. G., Improvements in the two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy of humic substances, *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 388-392.
- Sjöström, E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press Inc., Florida, EUA, **1981**.
- Sjöström, E.; Westermarck, U., *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*; Sjöström, E., Alén, R., Eds.; Springer Series in Wood Science, Belim, Alemanha, **1999**.
- Steelink, C., Implications of elemental characteristics of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterisation*; Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P., Eds.; Wiley, New York, **1985**, pp 457-476.
- Stevenson, F. J.; Goh, K. M., Infrared spectra of humic acids and related substances, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1971**, *35*, 471-483.
- Subbalakshmi, Y.; Patti, A. F.; Lee, G. S. H.; Hooper, M. A., Structural characterization of macromolecular organic material in air particulate matter using Py-GC-MS and solid state ^{13}C -NMR, *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 561-565.
- Suzuki, Y.; Kawakami, M.; Akasaka, K., ^1H NMR application for characterizing water-soluble organic compounds in urban atmospheric particles, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2656-2664.
- ten Brink, H.; Maenhaut, W.; Hitenberger, R.; Gnauk, T.; Spindler, G.; Even, A.; Chi, X.; Bauer, H.; Puxbaum, H.; Putaud, J.-P.; Putaud, J.-P.; Baltensperger, U.; Brüggemann, E.; Charron, A.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hansson, H.-C.; Harrison, R. M.; Hügl, C.; Jones, A. M.; Laj, P.; Lorbeer, G.; Maenhaut, W.; Palmgren, F.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Schneider, J.; Brink, H.; Tunved, P.; Tørseth, K.; Wehner, B.; Weingartner, E.; Wiedensohler, A.; Wählin, P., A European aerosol phenomenology - part 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 2561-2577.
- Van Dingenen, R.; Putaud, J.-P.; Martins-Dos Santos, S.; Raes, F., Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2203-2226.
- Vardoulakis, S.; Fisher, B. E. A.; Pericleous, K.; Gonzalez-Flesca, N., Modelling air quality in street canyons: a review, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 155-182.
- Varga, B.; Kiss, G.; Ganszky, I.; Gelencsér, A.; Krivácsy, Z., Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta* **2001**, *55*, 561-572.
- Velthorst, E.; Nakken-Brameijer, N.; Mulder, J., Fractionation of soil organic matter, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1999**, *73*, 237-251.
- Viidanoja, J.; Sillanpää, M.; Laakia, J.; Kerminen, V.-M.; Hillamo, R.; Aarnio, P.; Koskentali, T., Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3183-3193.

- Virkki, L., Characterization of chlorolignins compared with humic substances using ^{13}C and ^1H NMR and IR spectroscopy, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, 49, 149-161.
- Wang, G.; Wang, H.; Yu, Y.; Gao, S.; Feng, J.; Gao, S.; Wang, L., Chemical characterization of water-soluble components of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 2893-2902.
- Wängberg, I.; Barnes, I.; Berger, K. H., Product and mechanistic study of the reaction of NO_3 radicals with α -pinene, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2130-2135.
- Weishaar, J. L.; Aiken, G. R.; Bergamaschi, B. A.; Fram, M. S.; Fujii, R.; Mopper, K., Evaluation of specific absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 4702-4708.
- Westerhoff, P. J.; Chen, W.; Esparza, M., Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater, *J. Environ. Quality* **2001**, 30, 2037-2046.
- Williams, D. H.; Fleming, I., *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Second Edition, McGraw-Hill Company, Londres, Reino Unido, **1973**, pp. 1-34.
- Yamashita, Y.; Tanoue, E., Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids, *Mar. Chem.* **2003**, 82, 255-271.
- Yang, H.; Yu, J. Z.; Ho, S. S. H.; Xu, J.; Wu, W.-S.; Wan, C. H.; Wang, X.; Wang, L., The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing, China, *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 3735-3749.
- Yu, J. Z.; Yang, H.; Zhang, H.; Lau, A. K. H., Size distributions of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 1061-1071.
- Zappoli, S.; Andracchio, A.; Fuzzi, S.; Facchini, M. C.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Krivácsy, Z.; Molnár, Á.; Mészáros, E.; Hansson, H.-C.; Rosman, K.; Zebühr, Y., Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe on relation to their water solubility, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 2733-2743.
- Zhang, Q.; Anastasio, C., Chemistry of fog waters in California's Central Valley – Part 3: concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen, *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 5629-5643.
- Zwiener, C.; Kumke, M. U.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H., Adsorbed and bound residues in fulvic acid fractions of a contaminated groundwater – isolation, chromatographic and spectroscopic characterization, *Acta Hydrochim. et Hydrobiol.* **1999**, 27, 208-213.

Resumo

O objectivo geral do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para a quantificação e caracterização estrutural da matéria orgânica solúvel em água (MOSA) de aerossóis atmosféricos.

Foram efectuados balanços mássicos que permitiram descrever a importância das fracções de carbono elementar, MOSA e matéria orgânica insolúvel em água, na massa total de aerossóis atmosféricos recolhidos em diferentes áreas geográficas de Portugal (zona rural (Moitinhos), zona suburbana costeira (Aveiro), zona urbana e zona de fundo de centro urbano (Porto)). No caso da zona rural, foi dado especial relevo ao estudo dos efeitos de diferentes condições meteorológicas nas características estruturais da MOSA das partículas atmosféricas.

A aplicação de um sistema de resinas XAD-8 e XAD-4, em série, permitiu efectuar uma extracção quantitativa da matéria orgânica dissolvida nos extractos aquosos e, simultaneamente, fraccionar essa matéria orgânica em duas componentes principais.

A caracterização estrutural da MOSA dos aerossóis recolhidos na zona rural confirmaram o carácter heterogéneo deste tipo de matéria orgânica, traduzido por uma multiplicidade de grupos funcionais. De um modo geral, foi possível concluir que as estruturas alifáticas, as estruturas aromáticas, os grupos hidroxilo e os grupos carboxilo constituem funcionalidades comuns às amostras estudadas.

Contudo, foi possível constatar que a MOSA dos aerossóis recolhidos nos períodos com baixas temperaturas exibem maior conteúdo em estruturas aromáticas e menor conteúdo em estruturas alifáticas, do que as amostras recolhidas nos períodos sazonais de temperaturas mais elevadas. A presença de unidades estruturais típicas de lenhinas nas amostras de MOSA dos períodos de Outono, Outono/Inverno e Inverno, coloca em evidência a importância dos processos de queima da madeira para aquecimento das habitações nas propriedades da MOSA das partículas atmosféricas.

Relatam-se ainda os resultados obtidos no estudo das propriedades fluorescentes da MOSA das diversas amostras de aerossóis atmosféricos.

A aplicação das técnicas bidimensionais de correlação espectroscópica homonuclear (COSY) e heteronuclear (HSQC e HMBC) em ressonância magnética nuclear (RMN) a uma amostra de MOSA de aerossóis recolhidos na zona rural, permitiu esclarecer e identificar as estruturas moleculares de algumas classes de compostos.

Abstract

The main purpose of this work was to develop a new analytical procedure for the quantification and structural characterisation of water-soluble organic matter (WSOM) from atmospheric aerosols.

A mass balance of aerosol samples collected at three Portuguese sites (rural (Moitinhos), suburban/coastal (Aveiro), urban and urban background (Oporto)) was performed in order to set the relative contribution of elemental carbon, WSOM and water-insoluble organic matter to the aerosol mass. In the rural area, an assessment of the influence of different meteorological conditions on the bulk structural characteristics of the aerosol WSOM was also conducted.

Non-ionic macroporous XAD-8 and XAD-4 resins in tandem were successfully applied for the isolation and fractionation of WSOM from aerosol's aqueous extracts.

The structural characterization of aerosol WSOM samples collected in the rural area highlighted a highly complex mixture of functional groups. It was concluded that aliphatic and aromatic structures, hydroxyl groups and carboxyl groups are characteristic to all samples.

However, aerosol WSOM samples collected during the colder periods do exhibit a higher aromatic content and lower aliphatic content than those collected during the summer periods. The presence of aromatic signals due to lignin-derived structures in the Autumn, Autumn/Winter and Winter samples, put into evidence the major contribution of biomass burning processes in domestic fireplaces, during low temperature conditions, into the bulk chemical properties of WSOM from aerosols.

Fluorescence studies of the aerosol WSOM samples collected at the three sampling sites are also reported.

Two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR) methods, homonuclear correlated spectroscopy (COSY) and heteronuclear correlated spectroscopy (HSQC and HMBC), were also applied in order to accomplish a better understanding of the nature of structural moieties of a WSOM sample collected in the rural location.